

64

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie Industrielle)

PAR

LÊ - VIÊT - KHOA

Ingénieur-Chimiste E. F. T.

1^{re} Thèse. - LE PROBLÈME DU TANNAGE ET SA GÉNÉRALISATION

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en décembre 1930, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER.....

Président.

LEMARCHANDS

FROMAGEOT,,

} *Examineurs.*



LYON

IMPRIMERIES RÉUNIES

Rue Rachais, 33-35

—
1930

LE PROBLÈME DU TANNAGE
ET SA GÉNÉRALISATION



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie Industrielle)

PAR

LÊ-VIÊT-KHOA

Ingénieur-Chimiste E. F. T.

1^{re} Thèse. - LE PROBLÈME DU TANNAGE ET SA GÉNÉRALISATION

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en décembre 1930, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER.....

Président.

LEMARCHANDS

FROMAGEOT.,.

}

Examineurs.



LYON

IMPRIMERIES RÉUNIES

Rue Rachais, 33-35

1930



UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O. ✱,  I., ✱, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*

Assesseur

M. VANEY, ✱,  I., ✱.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱,  I.; GÉRARD, O. ✱,  I., ✱ C.;
RIGOLLOT, ✱,  I.; OFFRET, ✱,  I., ✱;
COUTURIER, ✱,  I., ✱; KÖHLER, O. ✱,  I., ✱.

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O. ✱,  I., ✱, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
DULAC, ✱,  I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, ✱,  I., ✱, *Astronomie physique.*
SIRE,  I., ✱, *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, O. ✱,  I., *Chimie industrielle.*
BEAUVERIE, ✱,  I., ✱, *Botanique.*
THOVERT, ✱,  I., ✱, *Physique.*
CARDOT,  I., *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, ✱,  I., ✱, *Zoologie.*
LONGCHAMRON, ✱,  I., *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, ✱,  I., *Chimie générale.*
ROMAN,  I., *Géologie.*
DÉJARDIN,  I., *Physique.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. DOUIN,  I., *Botanique.*
LEMARCHANDS,  I., *Chimie industrielle.*
EYRAUD,  I., *Mathématiques.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. SOLLAUD,  I., *Zoologie.*
AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie agricole.*
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, ✱,  I., *Anthropologie.*
PELOSSE,  I., *Sériciculture.*
DONCIEUX,  I., *P. C. N. Supérieur.*
SEYEWETZ, ✱,  I., *Matières colorantes artificielles.*
M^{me} BACHRACH,  I., *Physiologie.*
MM. DARESTE DE LA CHAVANNE,  I., *Géologie.* — DUFAY, *Astrophysique.*
VIRET, *Etude des roches.*

Secrétaire

M^{me} NÉTIEU,  I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR L. MEUNIER,

Professeur de Chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Lyon,

Directeur adjoint à l'Ecole de Chimie industrielle,

Directeur de l'Ecole Française de Tannerie,

Officier de la Légion d'Honneur.

*Hommage de profond respect et
de bien vive reconnaissance.*

AUX MEMBRES DE MON JURY

Mes vifs remerciements.

A MES ANCIENS MAÎTRES
DE L'ÉCOLE FRANÇAISE DE TANNERIE,
EN PARTICULIER

A MONSIEUR LE DOCTEUR CHAMBARD

ET A MONSIEUR LE DOCTEUR JAMET.

Hommage de reconnaissance.

A LA CHÈRE MÉMOIRE DE MON PÈRE,

A MA MÈRE,

A MES ONCLES,

A MES FRÈRES,

*Faible témoignage d'affection et
de gratitude.*

A MONSIEUR LE GOUVERNEUR GÉNÉRAL DE L'INDOCHINE,
Commandeur de la Légion d'Honneur ;

A MONSIEUR D'ELLOY,
Ancien Résident supérieur en Annam.

Hommage de profonde reconnais-
sance.

A MONSIEUR BOUROTTE,

Chef du Service de l'Enseignement, en Annam ;

A MONSIEUR WAGNIER,

Professeur au Collège Quôc - Hoc ;

A MONSIEUR MAGALON,

Ancien Directeur du Collège de Vinh.

Hommage de reconnaissance.

A MONSIEUR LÊ-NHU-LAM,

Précepteur de S. M. Bao - Dai.

A MONSIEUR NGUYEN-DINH-LAN.

*Témoignage de respectueuse sym-
pathie.*

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Il est un certain nombre d'expressions, d'usage courant dans la science de la tannerie, pour lesquelles il est assez difficile de donner une définition et des méthodes de mesures simples, s'appliquant à tous les cas particuliers susceptibles de se présenter dans la pratique.

Ces difficultés se révèlent, en particulier, pour les expressions de *substance tannante*, d'*intensité* d'une action tannante et d'*astringence* d'une matière tannante.

1° Les deux qualités essentielles, que l'on a coutume de considérer comme caractéristiques d'une substance tannante sont, d'une part, la propriété de rendre la peau imputrescible et, d'autre part, le pouvoir de lui communiquer une certaine résistance à l'action de l'eau. C'est en tenant compte de ce dernier point que Wilson et Kern ont proposé, dans le cas particulier des matières tannantes végétales naturelles, de limiter la qualité de tanin vrai aux substances fixées par la poudre de peau d'une manière irréversible, c'est-à-dire donnant avec la molécule protéique des combinaisons résistant à l'action prolongée de l'eau froide. Les méthodes officielles réglant

les transactions commerciales admettent, au contraire, comme matières tannantes, celles qui sont fixées par la poudre de peau, soit d'une manière irréversible, soit d'une manière réversible, en liqueur de concentration conventionnelle et avec des proportions conventionnelles de poudre de peau ;

2° L'intensité d'une action tannante est généralement évaluée d'après la résistance du cuir obtenu à l'action de l'eau bouillante ; c'est ainsi que Fahrion (1) proposa de chiffrer l'intensité d'un tannage quelconque par un nombre (Wasserbeständigkeit ou W. B.) correspondant au pourcentage du cuir résistant à l'action de l'eau bouillante dans des conditions déterminées.

Cette méthode de mesure, dans laquelle intervenait le poids de la substance tannante existant dans le cuir, avant et après l'action de l'eau bouillante, ne permettrait pas de comparer les W. B. de cuirs obtenus avec des substances tannantes différentes.

Aussi cette méthode a-t-elle été modifiée par Moeller (2), par Powarnin (3), et enfin par Gernsgross et Georges (4) ; dans ces dernières méthodes, l'intensité d'un tannage est mesurée par le pourcentage de substance peau résistant à l'action de l'eau bouillante.

Schiaparelli (5) adopta une méthode de mesure de l'intensité du tannage d'après la température (T. G.) à laquelle se manifestait la gélatinisation du cuir sous l'action de l'eau bouillante, gélatinisation qui se traduisait par une contraction et un recroquevillement du cuir ;

(1) Chem. Zig. 1908, t. 32, p. 888.

(2) Z. Leder, 1921, t. 1, p. 47.

(3) Collegium, 1924, p. 199.

(4) Collegium, 1926, p. 391.

(5) Cuir technique, 1924, p. 70.

3° Une autre expression, dont la signification et la mesure ne sont pas encore définies d'une manière rigoureuse, se rapporte à l'astringence d'une substance tannante.

Dans le cas particulier des substances tannantes végétales naturelles, Wilson (1) l'attribue à la différence de potentiel existant entre les particules tanniques et leur milieu de dispersion, différence qui peut être calculée d'après la vitesse de migration des particules dans un champ électrique (2). Cette conception était en accord expérimental avec les variations de propriétés déterminées par la présence des substances désignées comme non-tanins (3).

E. Crede (4) définit l'astringence d'une manière tannante par le rapport :

$$\text{Astringence} = \frac{\text{Tanin à la méthode de Wilson et Kern}}{\text{Tanin à la méthode officielle.}}$$

Il est possible que le sens attribué au mot astringence ne soit pas le même dans tous les pays, mais au point de vue étymologique, on doit considérer une substance comme astringente lorsqu'elle contracte les tissus sur lesquels elle agit ou, ce qui revient au même, lorsqu'elle diminue leur gonflement. On conçoit donc déjà la possibilité de mesurer des variations d'astringence par des variations de gonflement.

Or, si l'on considère du collagène pur, déminéralisé et amené à son point iso-électrique, et si l'on suppose

(1) J. Amer. Leather Chem. Assoc., 1920, t. 15, p. 374.

(2) Thomas et Forster, J. Ind. Eng. Chem., 1922, t. 14, p. 191.

(3) Thomas, J. Amer. Leather Chem. Assoc., 1926, p. 500.

(4) E. Crede, J. Amer. Leather Chem. Assoc., n° 12, p. 573, 1925.

éliminée par un procédé convenable l'eau qui l'imprègne par capillarité, en raison de son caractère fibreux, on constate qu'il retient énergiquement une certaine quantité d'eau, dite eau de gonflement, qui lui communique son caractère de colloïde lyophile.

Cette eau de gonflement, à l'inverse de l'eau de capillarité, n'est pas éliminable par des procédés mécaniques comme la pression ou la centrifugation ; elle est donc plus solidement fixée que l'eau de capillarité. Cette fixation est le résultat de l'attraction spéciale exercée sur les molécules d'eau par certains groupements existant dans la molécule protéique et que l'on peut désigner sous le nom de *groupements lyophiles* ou *hydrophiles*. Il est difficile de se rendre compte de l'origine de cette attraction et nous n'avons pas l'intention de discuter les hypothèses émises à ce sujet ; contentons-nous de signaler que l'on admet que les molécules d'eau de gonflement sont non seulement attirées, mais orientées de manière à présenter aux groupements lyophiles, suivant les cas, soit le pôle $H^2 + +$, soit le pôle $O - -$. De là, le nom de *groupements polaires* donné parfois aux groupements lyophiles.

Parmi ces groupements contenus dans la molécule protéique, il convient de retenir tout spécialement les groupements animés, libres ou facilement libérables ; ce sont eux qui possèdent le caractère lyophile le plus accentué et qui agissent d'une manière plus effective sur les propriétés de gonflement de la protéine. Ce sera donc surtout sur ces groupements qu'il conviendra d'agir chaque fois que l'on voudra modifier la capacité de gonflement du collagène dans des conditions standard.

Si nous voulons relier le phénomène de tannage à la capacité de gonflement, il faut évidemment retenir que le but pratique essentiel du tannage est d'obtenir une substance présentant une certaine résistance à l'action de l'eau, de telle sorte que nous sommes immédiatement amenés à n'envisager, dans ce qui va suivre, que les variations de la capacité de gonflement du collagène soumis à l'action prolongée de l'eau distillée à la température ordinaire (1) après tannage.

Avant d'exposer les résultats que nous avons obtenus, nous allons examiner, au chapitre suivant, les travaux qui avaient été effectués sur le gonflement de la gélatine et du collagène de la peau.

Le présent travail a été exécuté au Laboratoire de recherches de l'Ecole Française de Tannerie, sous la haute direction de M. le Professeur Meunier. Plus que tout autre de ses élèves, je lui suis redevable de la bienveillance particulière avec laquelle il a suivi mon travail et de la sollicitude vraiment paternelle qu'il m'a témoignée en toute circonstance et en dépit de tout. J'ai pu enfin, avec le temps, comprendre mieux l'excellence de ses préceptes et de ses conseils. C'est donc pour moi le plus agréable des devoirs de l'en remercier ici bien vivement.

(1) Ces conditions sont donc identiques à celles qui ont été préconisées par Wilson et Kern dans le cas particulier du dosage des tanins végétaux. Nous aurons l'occasion de revenir ultérieurement sur cette question.

CHAPITRE II

PARTIE DOCUMENTAIRE

A. — GONFLEMENT DE LA GÉLATINE ET DU COLLAGÈNE

Certains corps plongés dans des liquides appropriés, ou même dans leur vapeur, fixent des quantités variables de liquide. Et si cette absorption est accompagnée d'un changement de volume du corps absorbant, on a affaire à un gonflement véritable (1).

Toutes les substances à caractère nettement colloïdal, dont la gélatine et le collagène de la peau, partagent cette propriété.

Le gonflement a été observé depuis longtemps pour les fibres textiles par Chevreul (2), Persoz (3) et Bolley (4).

Ed.-Justin Mueller et Eug. Schell (5) proposèrent le mot « turgoïde » pour toute substance organique qui, au contact de l'eau ou des solutions aqueuses, gonflent sans se dissoudre.

-
- (1) Freundlich, *Kapillar Chemie*.
 - (2) Chevreul, *Cours de Chimie appliquée à la teinture* (1838).
 - (3) Persoz, *Traité de l'Impression*, Paris (1846).
 - (4) Bolley, *Färbetheorie*, Zurich (1859).
 - (5) *Turgometrie*, Dunod, Paris (1917); *Kolloid Zeitschrift*, t. 37, p. 239 (1925-2); *Revue Générale des Colloïdes*, p. 2 (1924); *Chem. Zeitg.*, p. 845 (1911).

L'intérêt technique du gonflement est incontestable. En tannerie, l'état du gonflement de la peau intervient d'une manière très accusée sur la marche du tannage et influe fortement sur les qualités d'épaisseur, de solidité et d'étendue des produits obtenus.

De même, la teinture des fibres textiles ne se manifeste normalement qu'à partir du moment où l'état de gonflement et de gélification des fibres rend possible la diffusion du colorant dans la masse. Les travaux de Zacharias (1), de Dreaper (2), de Schwalbe (3), de Justin Mueller, de Binz (4), de Pelet-Jolivet (5), de Haller (6) et de Freiburger (7) font ressortir les relations qui existent entre les propriétés d'une fibre et son état de gonflement.

Le gonflement de la gélatine et de la peau a été attentivement étudié dans les vingt dernières années. Une quantité considérable de travaux sur le gonflement de la gélatine ont été effectués par H. R. Procter et ses collaborateurs : R. A. Seymour-Jones, W. R. Atkin, D. Burton et J. A. Wilson. La question a été reprise dans la suite par J. Loeb et par Miss D. Jordan Lloyd. Enfin, avec Porter, Wilson et Gallun, L. Meunier et Paul Chambard, elle a été étendue à la peau. Les résultats obtenus constituent un apport précieux au patrimoine

(1) Zacharias, *Théorie der Färbvorgänge*, Berlin (1908), p. 272, 282, 301; *Färber Zeitung*, t. 12, p. 149, 165 (1901).

(2) Dreaper, *Chemistry and Physics of Dyeing* (1906).

(3) Schwalbe, *Färbe théorien*, p. 114 et 115.

(4) Binz. Cf. Pelet-Jolivet et Traube, *Koll. Beihefte*, t. 3, p. 237 (1911-1912).

(5) Pelet-Jolivet, *Théorie des Färbeprozesses*, Dresde (1910).

(6) Haller, *Melliand Textilberichte*, t. 6, p. 669 (1925).

(7) Freiburger, *Melliand Textilberichte*, p. 84 (1921); Cf. Roestel, *Textilberichte*, p. 228 (1926); *Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie* (1924).

de la science. L. Meunier (1) a exposé récemment nos connaissances à ce sujet.

Du fait que les protéines sont des colloïdes, un grand nombre d'auteurs ont essayé d'expliquer leurs propriétés et en particulier le gonflement d'après les conceptions les plus modernes de la chimie colloïdale.

Justin Mueller (2) estime que les phénomènes du gonflement ne peuvent être englobés dans les données générales de la chimie colloïdale. D'après cet auteur, le gonflement serait un phénomène préchimique, ou une phase de transition de l'état physique à l'état chimique. Ce point de vue était partagé par Van Bemmelen et par Georgievics (3).

Bugarsky et Libermann (4), Osborne (5), Hardy (6), Pauli (7), Robertson (8), admettaient que les réactions des protéines étaient d'ordre chimique, mais ils ne pouvaient combattre la théorie adverse, car leurs expériences pouvaient être aussi bien expliquées par la loi de l'adsorption.

C'est à J. Loeb que revient le mérite d'avoir démontré le premier que les protéines suivent les lois classiques de la chimie physique et qu'il est possible de prévoir leurs réactions à l'aide de principes bien établis. Il semble donc que ce qui apparaissait d'abord comme une nouvelle branche de la science : la chimie colloïdale, ne

(1) Meunier, *Cuir*, vol. 10, p. 313, 331 (1921); *Revue Générale des Colloïdes*, p. 97 (1924).

(2) J. Mueller, loc. cit.

(3) Van Bemmelen et Georgievics : cités par J. Mueller.

(4) Bugarsky; *Pfluger arch.*, vol. 72, p. 51 (1898).

(5) *Ergeb. Physiol.*, t. 10, p. 47, (1910).

(6) Hardy. *Journal of physiology*, t. 33, p. 251 (1905-1906).

(7) Pauli, *Fortschr. naturwiss. Forschung.*, t. 4, p. 223 (1912); *Kolloidchemie der Eiweisskörper*, Dresde et Leipzig (1920).

(8) Robertson. *Die physikalische chemie der Proteine*, Dresde et Leipzig (1912).

soit plus maintenant qu'une condition d'équilibre de la chimie classique mal observée, *du moins en ce qui concerne les protéines*. Si Loeb a réussi là où ses devanciers avaient échoué, c'était grâce aux méthodes modernes de mesure des concentrations en ions H des solutions de protéines, qu'il avait à sa disposition et qui avaient été développées par Friedenthal, Sørensen (1), Michaelis (2), Clark (3) et leurs collaborateurs.

Etudiée dans son ensemble, la théorie du phénomène de gonflement des colloïdes a donné lieu à d'assez nombreuses explications, plus ou moins satisfaisantes suivant les cas. Tout en présentant des avantages spéciaux, les différentes théories proposées se prêtent toutes, par certains points, à la critique. Nous insisterons particulièrement sur celle donnée par Procter et Wilson, car elle s'applique parfaitement bien au cas particulier de la gélatine et présente le grand avantage de fournir des chiffres qui ont été reconnus en parfait accord avec les résultats obtenus expérimentalement.

En raison des analogies de constitution chimique et d'affinité que présentent la gélatine et la substance dermique, l'étude du gonflement de la gélatine constitue pour ainsi dire une introduction à l'étude du gonflement de la peau.

Avant d'exposer les différentes théories du gonflement, il nous paraît utile d'indiquer ce que nous savons, à l'heure actuelle, du mécanisme de la fixation des aci-

(1) Voir la bibliographie donnée par W.-M. Clark, « The Determination of the Hydrogen Ions », Baltimore (1920).

(2) Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin (1914).

(3) The Determination of Hydrogen Ions, Baltimore, (1920).

des, des bases et des sels par la gélatine et par le collagène de la peau.

Fixation des acides, des bases et des sels par les protéines.

Malgré l'opinion opposée soutenue par divers auteurs, dont G. D. Mc Laughlin (1), P. N. Pavlov (2) et B. N. Ghosh (3), il est bien établi aujourd'hui que les protéines forment avec les acides et les bases des sels véritables.

L'observation d'après laquelle les solutions de gélatine peuvent dissoudre des quantités de CaO beaucoup plus grandes que l'eau pure est signalée par Heintz (4) et la solubilité de la gélatine dans les acides et les bases à froid par Kuhn (5). La première description précise de ces composés de la gélatine avec les acides et les bases en tant que sels a été donnée par Nasse (6).

Procter (7) suggéra qu'il se formait des composés analogues avec le collagène de la peau. Grasser (8) constata que la quantité d'acides organiques absorbée par la substance peau est à peu près constante et n'est pas affectée par l'addition de sel, apportant ainsi une nouvelle preuve à l'appui de la théorie sur la formation des sels de protéines.

(1) G.-D.-Mc. Laughlin. J. Am. L. Chem. Associat., p. 228 (1920).

(2) P.-N. Pavlov. Koll. Zeitschrift, 40, p. 73 (1926).

(3) B.-N. Ghosh. J. Ch. Soc., p. 711 (1928).

(4) Heintz. Lehrbuch der zoochemie (1853).

(5) Kuhne. Lehrbuch der physiologischen Chemie (1888).

(6) Nasse. Jahresber, Thier-Chem., 19, p. 29 (1889).

(7) Procter. Shoe and Leather Reporter; Cuir Techn., t. 6, p. 343 (1913).

(8) Grasser. Collegium, p. 353, 405, 456, 512 (1920).

Pauli (1) (1912-1913) et Procter (2) montrèrent que les sels de gélatine étaient ionisés en solutions aqueuses. Brailsford Robertson (3) pensait qu'ils s'ionisaient par le milieu de la molécule protéique en donnant deux ions colloïdaux, mais, en appliquant la théorie de Donnan, les résultats expérimentaux de Procter (4) indiquent que cette ionisation donne naissance à un ion cristalloïde et à un ion colloïdal.

Loeb (5) montra, au moyen de courbes de titration, que les protéines se combinent avec les acides et les bases par des forces purement chimiques de valence primaire et en proportions strictement stœchiométriques, ce qui lui permit de battre en brèche la conception d'Hofmeister (6) sur les *séries lyophiles*. Néanmoins, les expériences effectuées par certains auteurs : Wo Pauli (7), Wo Ostwald (8), Kuhn (9), Laughlin (10), E. Stiasny et S. R. das Gupta (11), L. Meunier et G. Rey (12), n'ont pas permis de les condamner définitivement.

Pauli (13) et Procter (14) supposaient que les 2 ions d'un

(1) Pauli (1912): *Forsch. naturwiss. Forschung*, 4, p. 223; (1913): loc. cit.

(2) Procter. *J. Am. L. Ch. Associat.*, vol. 9, p. 207 (1914).

(3) Robertson, *Physical Chemistry of the Proteins*, New-York (1918).

(4) Procter. *J. Am. L. Ch. Associat.*, p. 261 (1916).

(5) Loeb. *Proteins Chem. and met. Eng.*, p. 550 (1921).

(6) Hofmeister. *Zur Lehre von der Wirkung der Salze*. *Arch. Exper Phathol.*, 24-247 (1888).

(7) *Kolloidechemie der Eiweisskörper*, Dresde et Leipzig, p. 56 et 58 (1920).

(8) Cité par Zsigmondy « *Kolloidchemie* » (2^e édit.), p. 373.

(9) *Kolloidchem. Beihefte*, t. 14, p. 148 (1921-1922).

(10) Loc. cit.

(11) Stiasny et Gupta. *Collegium* 1, 657, p. 13-23 (1925).

(12) G. Rey. Thèse de doctorat, p. 119 (1927).

(13) *Fortschr. Naturwiss. Forschung*, t. 4, p. 207 (1914).

(14) Procter. *J. Am. L. Ch. Ass.* vol. 9, p. 207 (1914).

sel neutre sont absorbés simultanément par les molécules de protéine non ionisées. Loeb (1) montra, par des expériences remarquables, que suivant le P_H de la protéine, le cation seul, ou l'anion seul, entre en combinaison, ou que ni l'un ni l'autre ne se combinent.

Procter, Wilson (2) et Loeb montrèrent que la quantité d'anions ou de cations en combinaison avec la protéine est une fonction non équivoque du P_H . Ainsi, ces auteurs et Sørensen (3), par des voies différentes, sont arrivés à la même conclusion. Quand on ajoute un acide (ou une base) à une protéine isoélectrique, il s'établit un équilibre entre l'acide libre (ou la base libre), le sel de protéine et la protéine isoélectrique.

Cette relation entre la quantité d'acide (ou de base) en combinaison et le P_H de la protéine a donné lieu à une double interprétation. Les uns s'en sont servis comme une preuve irréfutable que la fixation d'acide par les protéines est purement et simplement un phénomène d'adsorption. Les autres — partisans de la combinaison chimique — en ont déduit la théorie suivant laquelle les protéines sont des acides polybasiques ou des bases polyacides qui se dissocient en plusieurs phases selon la réaction du milieu d'une manière strictement analogue à la dissociation de PO_4H^3 .

Procter (4) considéra que la gélatine était une base divalente. Miss Jordan Lloyd (5), se servant des résultats

(1) Loc. cit.

(2) Procter et Wilson (1916). Loc. cit.

(3) Sørensen « Etudies on Proteins ». Comp. rend. trav. Lab. Carlsberg, t. 12, Copenhague (1915-1917).

(4) Procter. Collegium, p. 119-125 (1915).

(5) J. Lloyd. The biochemical Journal, 14, n° 2, (avril 1920).

de Van Slyke (1), de Guttenberg (2) et de Berrar (3) suggéra que la basicité de la gélatine était 13. A la suite des déterminations de Cohn (4), il est probable que cette basicité soit de 156 (13×12). Nous pouvons espérer que, dans un avenir prochain, en appliquant la méthode de détermination par l'ultracentrifugation du physicien Théodore Svedberg (5), nous serons définitivement fixés sur la grosseur moléculaire de la gélatine et, par conséquent, sur sa basicité.

Les acides et les bases se fixent non seulement sur les groupes —NH^2 et —COOH terminaux, mais encore, comme le suggéra Robertson (6), sur les liaisons peptidiques —CO—NH— . Ayant montré qu'elles peuvent exister sous la forme énolique —C=N— ou la forme



cétonique —CO—NH— , il opta pour la première, parce qu'elle présente un point d'attache à la fois pour les acides et les bases.

Une explication plus probable fut donnée par J. Lloyd (7). Sous l'action des acides, la gélatine prend la forme cétonique et, sous l'action des bases, la forme énolique. Ceci serait conforme au fait observé par cet auteur que l'acide libre du gélatinate de sodium diffère en propriétés de la base libre du chlorure de gélatine. Ce point de

(1) Van Slyke. Jour. Biol. Chem., 10, p. 15 (1912).

(2) Guttenberg, Münch, méd. Wochensch, p. 147 (1896).

(3) Berrar. Biochem. Zeitschrift, vol. 47, p. 189 (1912).

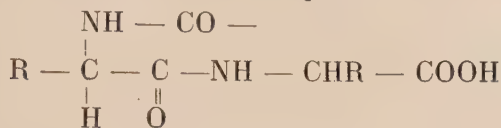
(4) Jour. Chemistry, vol. 63, p. 721-66 (1925); Physiological Reviews, vol. 5, p. 349 (1925).

(5) « Nobelvortrag » Koll. Chem. Beihefte, t. 26, p. 230-44, voir aussi: Jour. Am. Chem. Soc. (december 1926); Théod. Svedberg and B. Sjörgren, Jour. Am. Chem. Soc. (December 1928).

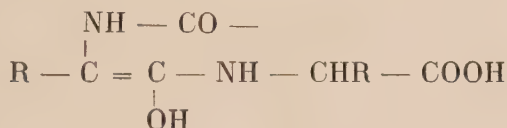
(6) Robertson. Loc. cit.

(7) J. Lloyd. Loc. cit.

vue peut aussi être harmonisé avec la théorie de Dakin (1) d'après laquelle les groupes non terminaux de la protéine vont de la forme cétonique :



à la forme énolique :



Récemment, J. Lloyd et C. Mayes (2) montrèrent que HCl, en solution de concentration inférieure à 0,04 N, se combine avec la gélatine suivant la loi d'action de masse par l'intermédiaire des groupes NH^2 libres. Aux concentrations plus fortes, l'acide se fixerait aussi sur l'azote des liaisons peptidiques.

Théorie de Procter et Wilson (3)

Les travaux de Procter et Wilson ont porté principalement sur le gonflement des feuilles de gélatine par les solutions d'acide chlorhydrique. Ces auteurs basèrent leur étude théorique sur le fait que l'acide chlorhydrique donne, comme nous venons de le relater, avec la gélatine, un chlorure fortement ionisé. Ils appliquèrent au système constitué par les feuilles de gélatine immergées dans le liquide acide et en équilibre, le théorème de

(1) Dakin. Journ. biol. Chem., vol. 13, p. 357 (1913).

(2) J. Lloyd et C. Mayes, Proc. Royal Soc., 93 B, p. 69 (1922).

(3) J. Am. L. Chem. Ass., p. 261 (1916). Voir aussi : Procter Kolloidchemie Beihefte, t. 2, p. 243 (1911); J. Am. L. Ch. Ass., vol. 9, p. 207 (1914); Collegium, p. 147, 238 (1915).

l'équilibre de Donnan (1), qui, malgré quelques critiques de détail (2), est encore admis aujourd'hui.

Dans la liqueur externe, à l'équilibre, il reste une certaine quantité d'acide chlorhydrique entièrement ionisée, puisqu'il s'agit de solutions très étendues et la concentration x , en ions H, est égale à la concentration en ions Cl :

$$x = H_1 = Cl_1.$$

A l'intérieur de la gelée de gélatine, on trouve du chlorure de gélatine entièrement ionisé en ions GH, non diffusibles, de concentration z et en ions Cl, de même concentration.

On trouve également de l'acide chlorhydrique libre entièrement ionisé en ions H de concentration y et en ions Cl de même concentration.

La concentration totale Cl_2 en ions Cl dans la gelée est donc :

$$Cl_2 = y + z$$

D'après le théorème de Donnan, *quand l'équilibre est établi, le produit des concentrations en ions diffusibles à l'intérieur et à l'extérieur de la gelée est constant* et l'on a :

$$x^2 = y (y + z) \quad (1)$$

Cette équation exprime l'égalité de deux produits de facteurs égaux dans le premier membre et inégaux dans le second; on en déduit que la somme des facteurs inégaux est supérieure à celle des facteurs égaux et l'on a :

$$\begin{aligned} 2y + z &> 2x && \text{ou} \\ 2y + z - e &= 2x && (2) \end{aligned}$$

(1) Zeits. Electrochem., t. 17, p. 572 (1911); Donnan F.G. et Harris A.B. J. Chem. Soc., vol. 99, p. 1554 (1911); Donnan F.G. et Garner, W.E. J. Ch. S., vol. 115, p. 1313 (1919).

(2) Hückel, Koll. Zeits., t. du « Jubilé de Zsigmondy », p. 204 (1925).

Ce qui revient à dire qu'à l'équilibre, la concentration en ions diffusibles à l'intérieur de la gelée est plus grande que la concentration des ions diffusibles du liquide extérieur ; il en résulte un excès de pression osmotique interne qui détermine le gonflement de la gélatine, gonflement qui sera limité par l'élasticité de la gelée.

L'excès (e) de la concentration en ions diffusibles à l'intérieur de la gelée sur celle du liquide extérieur est donc une mesure du gonflement. Il est donné par la relation :

$$e = -2x + \sqrt{4x^2 + z^2}$$

déduite des équations (1) et (2) de Donnan.

Procter et Wilson sont d'ailleurs arrivés à calculer la teneur en HCl dans la gelée (libre et combiné) et dans la solution à l'équilibre. Ils trouvèrent que les nombres calculés correspondaient parfaitement à ceux qu'ils avaient observés dans leurs expériences. Cette concordance justifie la théorie. Elle fut confirmée ultérieurement par un travail de J. Loeb (1).

Naturellement, quand la concentration de l'acide est suffisamment faible pour que ce corps soit intégralement absorbé par la gélatine, on a :

$$e = z$$

x étant nul.

Cette théorie s'applique également au gonflement de la gélatine par les liqueurs alcalines, et elle est rendue possible par le caractère amphotérique accusé de cette matière.

(1) J. Gén. Physiol., vol. 1, n° 1, p. 39-60 (1918).

Elle permet enfin d'expliquer l'effet déprimant des sels neutres, tels que NaCl et $\text{SO}^4 \text{Na}^2$, sur le gonflement par les solutions acides ou alcalines (1).

Evidemment, elle ne peut régler les phénomènes de gonflement des corps neutres par l'eau ou par les liquides organiques comme la benzine. Dans ce dernier cas, le gonflement se présente comme le prélude d'une dissolution complète, influencée considérablement par la tension superficielle du liquide de gonflement au contact du corps gonflé.

Si séduisante soit-elle, la théorie de Procter et Wilson présente néanmoins un point contestable (2). Elle dépend d'une conception définie de la structure moléculaire de la gélatine. Ecartant, sans en nier l'existence, l'idée de pores microscopiques émise par Bütschli (3) et par Van Bemmelen (4), Procter rejeta, bien qu'elle fût fortement appuyée par une observation de Hardy (5), la théorie d'après laquelle une gelée de gélatine est un système à deux phases (solide et liquide), théorie qui avait été revendiquée par Freundlich (6) et par Andersen (7) et qui, plus tard, serait acceptée par J. Lloyd (8). Pour expliquer le développement des effets osmotiques, Procter considérerait la gelée de gélatine et ses solutions comme formées d'un réseau de dimensions moléculaires

(1) Lillie (R.S.). *Am J. Physiol.*, t. 20, p. 127 (1907-1908).

(2) Bennett, *Journ. Society. L. Tr. Chem.*, vol. 6, p. 223 (1922).

(3) Ueber den Bau quelbarer Körper, p. 19, Göttingen (1896); *Untersuchungen über Structuren*, Leipzig (1898).

(4) *Zeits. anorg. Chem.*, t. 18, p. 20 (1898).

(5) *Loc. cit.*

(6) *Capillar Chemie*, Leipzig (1909).

(7) *Zeits. Physikal. Chem.*, vol. 88, p. 191 (1914).

(8) *Loc. cit.*

où les différents ions sont dans la zone d'attraction moléculaire (systèmes à une phase).

Autres théories.

Tandis que la théorie précédente est une théorie physico-chimique, celles que nous allons exposer successivement sont des théories purement physiques.

1° Théorie de la solution solide.

Katz (1) voit dans les substances amorphes gonflables des liquides sous-refroidis, de très haute viscosité et dans le gonflement une dissolution solide résultant du mélange du liquide de gonflement et du liquide de viscosité élevée.

Cette hypothèse présente l'inconvénient de ne pouvoir expliquer les brusques variations de gonflement pour de faibles variations de concentration des solutions.

2° Théorie de la dissolution du liquide dans le colloïde.

Bary (2) se rallia à l'hypothèse d'une dissolution de liquide dans le colloïde considéré comme solvant. Le liquide pénètre par diffusion dans la gelée comme un sel dans le liquide qui le dissout. La diffusion est réglée par le sens et l'intensité de la tension superficielle de contact.

Cette théorie conduit à admettre que la matière colloïdale est homogène et qu'une gelée est un système qui ne peut être formé que d'une seule phase.

Plus tard (3), en étudiant la vitesse du gonflement des

(1) Kolloid Zeits. et Koll. Beihefte, p. 182 (1917-1918).

(2) Bary. Les Colloïdes. Paris, Dunod (1923).

(3) Rev. Gén. Coll., n° 37, p. 322 (1926).

substances colloïdales par un liquide, il constata un désaccord très net entre la théorie et l'expérience, et il admit que le gonflement est un travail progressif de dépolymérisation et de solvatisation de la matière colloïdale.

3° Théorie de Fischer.

Un corps gonflable comme la gélatine est, de l'avis de Fischer (1), un composé chimique susceptible de présenter différents degrés de polymérisation suivant la température, la réaction et la nature du liquide extérieur. Le degré de polymérisation conditionne la faculté de s'hydrater des particules, laquelle est maxima pour les particules de grosseur moyenne.

4° Théorie de Tolman et Stearn (2).

Elle est basée sur l'adsorption sélective manifestée par les protéines vis-à-vis des ions H (ou des ions OH) de la solution. Il serait trop long de l'exposer dans le cadre restreint de notre travail. Que ceux qui lisent cette page soient priés de se référer aux articles originaux (3).

5° Théorie de Bennett (4).

Presque simultanément, Bennett donna à une théorie analogue, mais plus élargie, ses contributions spécifiques, expérimentales et théoriques. La théorie de Bennett repose sur deux hypothèses :

(1) Jour. Am. Chem. Society, t. 40, 1, p. 303 (1918).

(2) Journ. Am. Chem. Soc., t. 40, 1, p. 264 (1918); voir aussi même journal, t. 35, p. 307, 317 (1913); Sciences, t. 44, p. 565 (1916).

(3) On consultera aussi avec fruit: Lœb, Les Protéines, p. 113, 157, Paris (Alcan 1924); Frenkel (J.), phil. mag., t. 33, p. 297 (1917); Lenard (P.), Ann. physik., t. 47, p. 463 (1915); Mc. Taggart (H.-A.), Phil. mag., t. 27, p. 297 et t. 28, p. 367 (1914); J. Lœb, Journ. Gén. Physiol., t. 5, p. 109 (1922-1923).

(4) Journ. Soc. Leather Tr. Chem., vol. 2, p. 40 (1918).

1° *L'influence lyotrope* (1) des substances contenues dans la solution extérieure ;

2° *L'adsorption* (2) par la phase dispersée des ions chargés électriquement.

Malgré l'optimisme de l'auteur, malgré l'âpreté de ton (3) avec laquelle il défendait sa théorie et répondit à divers critiques (4), malgré l'argument apporté en sa faveur par W.-D. Brancroft (5), malgré la similitude établie par Wilson (6) et Harrison (7) de la formule

$$z = \sqrt{4ex + e^2}$$

de Procter avec la formule empirique généralement acceptée pour l'adsorption : $z = kx \frac{1}{p}$ (où la constante p est généralement égale à 2) qui devient $z = k \sqrt{x}$, cette théorie est illusoire.

Toutefois, elle présente, comme le fit valoir l'auteur, un point intéressant : le rôle des séries lyotropes. Ce rôle permet, en effet, d'expliquer le gonflement par les solutions salines. Procter lui-même fut contraint de le reconnaître, mais il défia son auteur de l'expliquer scientifiquement. C'est une hypothèse plausible mais non vérifiée.

Mesure du gonflement.

Les méthodes qui ont été préconisées ne donnent que des résultats relatifs et leur multiplicité atteste les difficultés que l'on rencontre dans ce genre de détermination.

(1, 2.) Voir aussi : même journal, vol. 1, p. 169 (1917).

(3) Ibid., vol. 6, p. 223 (1922).

(4) Procter, J. S. L. T. Ch., vol. 2, p. 73 (1918); Atkin, même journal, vol. 6, p. 138 (1922).

(5) Applied Colloid Chemistry, p. 256 (1922).

(6) Jour. Am. Ch. Soc., vol. 38, n° 10, p. 1916 (1916).

(7) Jour. S. L. T. Ch., vol. 2, p. 81 (1918).

La mesure des pressions de gonflement par l'appareil de Posnjak (1) est théoriquement précise, mais trop délicate.

Reinke (2) suit le gonflement par la variation de l'épaisseur d'une lamelle du corps à étudier. Cette variation se traduit par les mouvements d'un piston, mouvements amplifiés par un simple jeu de leviers.

Thiessen et Carius (3) ont rendu la méthode plus sensible.

Wilson et Gallun (4), expérimentant sur la peau de veau, utilisèrent une jauge d'épaisseur à pression constante, celle de Randall et Stickney. Il va de soi que cette méthode ne s'applique pas aux matières qui s'écrasent sous la pression.

Ostwald (5) suit le gonflement par des mesures de viscosité.

Beloeff (6) renverse le mode opératoire d'Ostwald. Ce procédé consiste à mesurer le volume du liquide dont on veut déterminer le pouvoir gonflant qui s'écoule dans un temps donné par un orifice percé dans le corps étudié. La section de l'orifice varie avec le gonflement et entraîne donc des débits variables.

Le procédé a été perfectionné par von Hahn (7).

Katz (8) et Rosenbohn (9) montrèrent qu'il existe une relation entre la chaleur dégagée par le gonflement et le gonflement lui-même.

(1) Koll. Chem. Beihefte, t. 3, p. 417 (1912).

(2) Cf. Thiessen, Koll. Zeitschrift, t. 37, p. 406 (1925-2).

(3) Kolloid zeitschrift, t. 36, p. 245 (1925).

(4) J. S. L. T. C., t. 7, p. 173 (1923).

(5) Pfluger archir., t. 108, p. 586 (1905).

(6) Bioch. Nachr., t. 104, p. 543 (1923).

(7) Koll. zeits., t. 35, p. 215 (1924).

(8) Loc. cit., p. 666; Koll. Beihefte, t. 9, p. 64 (1914).

(9) Koll. Beihapte, t. 6, p. 177 (1914).

Diverses tentatives ont été faites pour suivre le gonflement par les modifications des propriétés optiques (1) et les variations de conductivité électrique (2), valeur qui augmente rapidement avec le degré d'hydratation.

On peut déterminer le gonflement en mesurant les variations de longueur. J. Mueller (3) propose, pour ce but, l'emploi de son turgomètre. Ostwald (4) emploie un mode opératoire reposant sur le même principe. Colin et Williams ont rendu la méthode plus sensible.

Les meilleurs procédés dont nous disposons sont incontestablement ceux dans lesquels on mesure directement le gonflement soit en lisant l'augmentation de volume, soit en pesant le liquide absorbé.

Fischer (5), Tolman et Stearn (6), Porter (7) et Atkin (8) emploient la méthode des hauteurs de dépôt ou la méthode de sédimentation.

Claffin (9) traite une quantité connue de la matière à examiner avec un volume également connu de la liqueur de gonflement. On jette le mélange sur un tissu de coton sec et on note le volume du filtrat.

H.-W. Morgan et C.-E. Libley (10) emploient comme corps filtrant une toile métallique et R.-W. Hart (11) un tampon mouillé et égoutté.

(1) Mathiesen, cf., Luers, Koll. zeit., p. 1 (1921).

(2) Beadle et Stevens, cit. par Schwalbe.

(3) Loc. cit.

(4) Manipulations de Chimie colloïdale.

(5) Fischer et Moore, Koll. zeits., t. 5, p. 197 (1901); Fischer et Benzinger, j. Am. Ch. S., t. 40, p. 292 (1918).

(6) Loc. cit.

(7) J. S. L. T. Ch., t. 5, p. 259 (1921).

(8) Document lu au meeting de la Société Chimique américaine et de la Soc. de l'Industrie Chimique (septembre 1921).

(9) J. American Leather Chem. Association, p. 562 (1921).

(10) H.-W. Morgan et C.-E. Libley. Loc. cit.

(11) J. Am. Leather Ch. Associat., p. 290 (1923).

Par l'emploi du dilatomètre décrit par Neville et Jones (1), Theis et Neville (2) ont rendu la méthode plus pratique et plus précise.

La première méthode de détermination du gonflement, basée sur l'augmentation de poids, est due à Hofmeister (3). Divers auteurs (Van Bemmelen, Zsigmondy, Stevenson, Bachmann, Reed (4) l'ont perfectionnée dans des cas particuliers.

Notre méthode, qui repose sur le même principe, sera exposée en détail au chapitre suivant.

Travaux sur le Gonflement.

Parmi les nombreux travaux qui ont été effectués sur ce sujet, nous limiterons notre exposé aux plus importants.

1° Cas de la gélatine.

Les remarquables travaux de Loeb (5) sont trop connus pour qu'il y ait lieu de les exposer à nouveau. Nous en rappellerons seulement les principales conclusions :

Les propriétés des gélatines, et en particulier le gonflement, sont en relation immédiate avec la concentration en ions H des solutions qu'elles donnent.

La concentration qui sert de repère correspond à :

$$P_H = 4,7$$

Les gélatines pour lesquelles on a $P_H > 4,7$ sont *positives*, elles contiennent des gélatinates métalliques.

(1) Sixth Colloid Composium (1928).

(2) Am. Chem. Society, swampscott, mass. (sept. 10-14-1928).

(3) Arch. f. exp. Path., t. 24, p. 247 (1888) et t. 27, p. 95 (1890).

(4) J. Am. Leather Ch. Ass., t. 17, n° 9, p. 46.

(5) Les Protéines. Traduit de l'anglais par Mouton, Paris (Alcan) 1924. La théorie des phénomènes colloïdaux, Paris (Alcan) 1925.

Les gélatines pour lesquelles on a $P_H < 4,7$ sont *néglatives*, elles contiennent des sels de gélatine (chlorure, sulfate, etc...).

Les gélatines donnant $P_H = 4,7$ ne contiennent ni gélatinates, ni sels de gélatine (1). A ce point, les gelées de gélatine présentent un minimum de pression osmotique interne (2) et, par conséquent, un minimum de gonflement, vis-à-vis des gélatines positives et négatives de même concentration qu'elles peuvent donner par addition d'acide ou de base, de manière à amener immédiatement le P_H au-dessus ou au-dessous de la valeur 4,7. Nous verrons dans la suite que ce P_H correspond au premier point iso-électrique de la gélatine.

En outre, Loeb a montré que pour une même valeur de P_H supérieur à 4,7, l'ion Na monovalent a un pouvoir de gonflement double de celui de l'ion Ca bivalent ; de même, pour une valeur identique de P_H inférieur à 4,7, l'acide chlorhydrique monobasique a un pouvoir de gonflement double de celui de l'acide sulfurique bibasique. A ce point de vue $PO^4 H^3$ intervient comme un acide monobasique (3).

Si ce résultat paraît être en contradiction avec ceux de A. Kuhn (4) et de W. Pauli (5), c'est que ces deux auteurs ont omis la mesure du P_H de leurs solutions de protéines, de sorte que leurs conclusions sont fausses.

(1) J. Gen. Physiol., t. 1, p. 29, 237 (1918); Science, t. 3, p. 449 (1920); Jour. Chim. Phys., t. 18, p. 283 (1920).

(2) Jour. Gén. Physiol., t. 3, p. 691 (1920); 21, t. 4, p. 741, 769 (1921-22); Jour. Am. Chem. Soc., t. 44, p. 1930 (1922).

(3) Jour. Gén. Physiol., t. 3, p. 247 (1920-1921).

(4) Koll. Beihefte, t. 14, p. 148 (1921-1922).

(5) « Koll. Chem. der Eiweisskörper », Dresde et Leipzig, p. 56, 58 (1920).

Wilson et Kern (1) trouvèrent un maximum de gonflement au $P_H = 2,3$. Mais, d'après les calculs d'Atkin et de Thompson (2), ce P_H devait être 2,32. De plus, Wilson et Kern obtinrent, outre le premier minimum de gonflement au $P_H = 4,7$, déjà signalé par Loeb, le second minimum de gonflement au $P_H = 7,7$.

Deux de ces trois points avaient échappé à Procter et Wilson (3) (1916) parce qu'ils n'avaient pas travaillé dans des solutions acides suffisamment diluées et que leurs travaux n'avaient pas porté sur des solutions alcalines.

2° Cas du collagène.

Porter (4) constata, pour la poudre de peau, l'existence d'un maximum absolu au $P_H = 2,4$, un minimum au voisinage du $P_H = 4,8$ et un deuxième maximum vers le $P_H = 12,5$. Mais celui-ci n'est pas absolu: le gonflement diminue alors jusqu'au voisinage du $P_H = 13,2$ pour augmenter de nouveau.

Wilson et Gallun (5), reprenant les expériences que Wilson et Kern (1922) avaient effectuées sur la gélatine, trouvèrent, dans le cas de la peau de veau, deux minima de gonflement : au $P_H = 5,1$ et au $P_H = 7,6$.

Meunier, Chambard et Jamet (6) fixèrent définitivement, à la suite d'une série d'expériences rigoureuses, au $P_H = 5,5$, le premier point de gonflement minimum du croupon de veau déminéralisé par la méthode qu'ils

(1) Jour. Am. Chem. Soc., vol. 44, n° 11 (1922).

(2) J. S. L. T. Ch., t. 4, p. 143 (1920).

(3) Loc. cit.

(4) Journal Society Leather Trades Chemistry, t. 5, p. 259 (1921); Ibid., t. 6, p. 83 (1922).

(5) Ibid., t. 7, p. 173 (1923). Voir aussi: J. Industrial and Eng. Chem., vol. 15, p. 71 (1923).

(6) Journal Society Leather Trades Chemists., p. 200 (1925).

avaient conçue. Ce résultat concorde avec celui obtenu, pour la gélatine la mieux purifiée par Gerngross et Bach (1).

B. — GÉLATINE ET COLLAGÈNE ISO-ÉLECTRIQUES

Hardy (2) constata qu'en solution acide les protéines possèdent une charge positive et migrent à la cathode sous l'influence d'un courant électrique, tandis qu'en solution alcaline elles se dirigent à l'anode. Entre les deux réactions extrêmes, il y a un point intermédiaire auquel la migration est nulle ou égale dans les deux sens ; en d'autres termes, le nombre des cations est égal à celui des anions. C'est le point iso-électrique des protéines.

Loeb (3) montra qu'au point iso-électrique, la gélatine est à l'état de sa plus grande inertie réactionnelle : insoluble dans l'eau froide ; la viscosité et la pression osmotique des solutions ainsi que le gonflement étant d'ailleurs à leur valeur minima. La coïncidence du gonflement minimum avec le point iso-électrique avait déjà été signalée par Chiari (4).

Toutefois Gustavson (5) constata une exception. Vis-à-vis du chrome anionique de l'oxalato-chromate de sodium, la peau manifeste sa réactivité maxima au point iso-électrique.

(1) Collegium, n° 645, p. 1 (1924).

(2) Journ. Physiol., t. 23, p. 251 (1905).

(3) J. Gen. Physiol., 1, p. 41 (1918).

(4) Biochem. Zeitschrift, t. 38, p. 167 (1911).

(5) J. Am. Chem. Society, p. 2.963 (1926)

On définit également le point iso-électrique d'une protéine comme le point de transition de ses propriétés amphotériques ; sur le côté acide de ce point elle se comporte comme une base, tandis que de l'autre côté elle se comporte comme un acide.

Pour la détermination du point iso-électrique, différentes méthodes ont été employées :

1° Méthode de migration (Hardy (1), Michaelis et Grineff (2) ;

2° Méthode de gonflement minimum (Loeb, Porter, Wilson et Kern, Wilson et Gallun, Meunier, Chambard et Jamet, M. H. Fischer (3), etc...) ;

3° Méthode dite de teinture (Thomas et Kelly (4) ;

4° Méthode de Gustavson (5) basée sur le fait qu'au point iso-électrique la fixation des éléments acides et basiques d'un sel complexe de chrome (acétate ou formate) en solution est du même degré, de sorte que le P_H de la solution se maintient constamment, tout changement étant empêché par l'action amortissante considérable exercée par les sels organiques au voisinage du point iso-électrique ;

5° Précipitation, par l'acide tungstique, de la protéine à examiner dans des solutions-tampon de différents P_H . L'indice de Sørensen du liquide filtré dans lequel il s'est produit le trouble le plus faible est pris pour point iso-électrique (Csauka, Morphy et Breese Jones (6) ;

(1) Loc. cit.

(2) Biochem. Zeitschrift, t. 41, p. 372 (1912).

(3) J. Am. Ch. Society, t. 40, p. 272, 292, 303 (1918).

(4) J. Am. Chem. Soc., t. 44, p. 195 (1922).

(5) J. S. L. Tr. Ch., t. 10, p. 203 (1926).

(6) J. Am. Ch. Society, t. 48, p. 763 (1926).

6° Mesure du spectre d'absorption minima (Highley et Mathews (1) :

7° Détermination de la turbidité maxima à l'aide de mesures photométriques (Briefer (2) ;

8° On peut enfin déterminer le point iso-électrique d'une protéine par des mesures de pression osmotique (3) de différences de potentiel (4), de conductivité (5), de viscosité (6) et du nombre d'alcool de Fenn (7) (quantité d'alcool nécessaire pour précipiter la substance). Au point iso-électrique toutes ces valeurs sont au minimum.

Sans parler de ce qui a trait à diverses protéines dont Thomas et Kelly (8) ont établi, par compilation, la liste des points iso-électriques, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du point iso-électrique de la gélatine et du collagène.

La plupart des auteurs situèrent le point iso-électrique de la gélatine au $P_H = 4,6$ ou $4,7$ (Chiari (9), Michaelis et Grineff, Loeb, Atkin et Thompson (10), J. Lloyd (11), Wintig et Vogel (12), Bogue (13), Wilson et Kern).

Plus récemment, Gerngross et Bach (14) trouvèrent

(1) J. Am. Ch. Soc., t. 46, p. 852 (1924).

(2) Industrial and Engineering Chemistry, t. 21, p. 266 (1929).

(3) Loeb. Loc. cit.

(4) Loeb. « La Théorie des Phénomènes colloïdaux », p. 7 (1925).

(5) Loeb. « Les Protéines », Paris (Alcan), p. 71 (1924).

(6) Loeb. « La Théorie des Phénomènes colloïdaux », p. 125 (1925).

(7) Fenn (F.-O.). Jour. Biol. Chem., t. 33, p. 179 et 439; t. 34, p. 141 et 415 (1918).

(8) Loc. cit., p. 201.

(9) Bioch. Zeitsch., t. 33, p. 75 (1911).

(10) J. S. L. Tr. Ch., p. 143 (1920).

(11) Biochem. Journ., t. 14, p. 147 et 584 (1920).

(12) Kolloidzeitschrift, t. 30, p. 45 (1922).

(13) Colloidal Behavior, vol. 1, p. 25, Mc Graw-Hill Book Co (New-York 1924).

(14) Collegium (1924), p. 1.; Gernsgross, J. Am. L. C. Ass., p. 262 (1924); Gernsgross et Bach, Biochem. Zeits., p. 545 (1923).

que le point iso-électrique variait de 4,45 à 5,55 pour différents échantillons de gélatine, les valeurs les plus élevées correspondant aux échantillons les mieux purifiés.

Quant au point iso-électrique du collagène, il correspond au P_H 4,8 d'après Porter et Seymour Jones (1), Wilson et Gallun trouvèrent le chiffre 5,1 et enfin Thomas et Kelly la valeur de 5,58.

Nous avons dit précédemment que Wilson et ses collaborateurs : Kern et Gallun, avaient trouvé au $P_H = 7,7$, tant pour la gélatine que pour le collagène, un deuxième minimum de gonflement qui, par définition, devait correspondre au second point iso-électrique. Cette découverte, en dépit de quelques contestations (Atkin (2), Kraemer (3), Ghosh (4), Sheppard et Elliott (5) a suscité un vif intérêt. Wilson et Kern, s'inspirant du travail de Smith (6) et de J. Lloyd, émirent l'idée que les deux minima de gonflement correspondaient aux points iso-électriques des deux formes de gélatine : la forme gel et la forme sol. Cette opinion semble être confirmée par les expériences de divers auteurs :

1° Thomas et Kelly, sur la fixation des tanins végétaux par la substance peau en fonction du P_H de la solution à la température ordinaire (7) et à 40° (8) ;

(1) Ind. Eng. Chemistry, t. 14, p. 131 (1922).

(2) J. S. L. T. C., p. 548 (1924).

(3) J. Phys. Chem., vol. 24, p. 410 (1925).

(4) J. Chem. Society, p. 1.250 (1927).

(5) Com. présentée devant le 65^e meeting de la Soc. Chim. Am New Haven, Conn (6 avril 1923).

(6) J. Am. Chem. Soc., t. 41, p. 135 (1919).

(7) Ind. Eng. Chem. Soc., t. 15, p. 1.148 (1923).

(8) Jour. Am. Chem. Soc., t. 47, p. 833 (1925).

2° Davis et Oakes (1), sur la viscosité à 40° C des solutions de gélatine de différents P_H ;

3° Wilson et Daub (2), relatives à l'action du confit sur la peau de veau à 40° C et aux différents P_H ;

4° Sheppard, Sweet et Benedict (3), sur la rigidité de la gelée en fonction du P_H ;

5° Highley et Mathews (4), sur la mesure du spectre d'absorption des solutions de gélatine aux différents P_H .

Tel était l'état de la question lors de l'apparition des travaux tout récents de Briefer (5). Celui-ci montra que les caractères physiques de la gélatine varient avec le traitement de la matière première et non avec son histoire biologique. Il découvrit ainsi un nouvel aspect du problème.

Dahlberg (6), par une méthode différente, arriva au même résultat.

Des travaux de Briefer, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Toutes les matières premières de la gélatine (os, différentes peaux, tendons, etc...), si elles sont conditionnées à l'origine avec de la chaux, fourniront des gélatines ayant leur point iso-électrique au voisinage du $P_H = 5$. Que la chaux soit éliminée ultérieurement par lavage à l'eau ou à l'acide et quel que soit le P_H auquel l'extraction sera faite, la gélatine qui en résultera aura encore le même point iso-électrique ;

(1) Ibid, t. 44, p. 464 (1922).

(2) J. Ind. Eng. Chem., t. 13, p. 1.137 (1921).

(3) J. Am. Chem. Soc., t. 44, p. 1.857 (1922).

(4) Loc. cit.

(5) Loc. cit. Indus. Eng. Chem., t. 20, p. 408 (1928).

(6) Carpenter, Dahlberg et Hening, Ind. Eng. Chem., t. 20, p. 307 (1928).

2° Conditionnées avec de l'acide, elles donneront des gélamines ayant leur point iso-électrique dans la zone des P_H s'échelonnant de 7 à 8 ;

3° Contrairement à l'avis de Gerngross et Bach, la déminéralisation ne modifie en rien les caractères de chaque type de gélamine ;

4° Les matières premières incomplètement chaulées ou partiellement traitées avec de l'acide donneront des gélamines dont le point iso-électrique variera suivant le degré de conversion ;

5° Les matières partiellement chaulées et subséquemment traitées avec un acide fourniront une gélamine dont le point iso-électrique correspond au mélange des deux types de gélamine ;

6° Le mélange préparé avec 90 % de gélamine provenant du stock conditionné avec l'acide et 10 % de l'autre type de gélamine contient des ions de gélamine positifs et négatifs en nombre équivalent et a son point iso-électrique au $P_H = 7$.

Préparation de la gélamine et du collagène iso-électriques.

Plusieurs travaux (Dheré (1), Dheré et Gorgolewski (2), Nasse (3), Morner (4), etc...) furent consacrés à la préparation de la gélamine sans cendres. Toutefois, la gélamine sans cendres préparée par ces auteurs n'était

(1) Journ. Physiol. Path. Gén., t. 13, p. 158 (1913).

(2) Compte Rendu, t. 150, p. 934 (1910).

(3) Jahresber. Thier-Chem., vol. 19, p. 29 (1889).

(4) Zeits. Physiol. Chem., vol. 28, p. 471 (1889).

pas nécessairement iso-électrique. Dheré montra qu'elle était électronégative.

La première méthode de préparation de la gélatine iso-électrique est due à J. Loeb (1). Elle est basée sur le fait qu'au point iso-électrique les protéines ne peuvent se combiner ni aux anions, ni aux cations.

Meunier, Chambard et Jamet (2) réalisèrent d'autre part, une méthode très pratique de préparation du collagène déminéralisé. La peau, à la sortie du pelain, est partiellement déchaulée avec de l'acide acétique. La déminéralisation est ensuite achevée avec du gaz carbonique. Comme il est facile d'éliminer complètement CO_2 , on peut considérer la peau ainsi obtenue comme iso-électrique. Les peaux de veau que nous avons employées pour nos essais étaient préparées par cette méthode.

(1) Jour. Gén. Physiol., t. 1, p. 257 (1918-1919).

(2) Journal Society Leather Trades Chemists, p. 200 (1925).

CHAPITRE III

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. — LE PROBLÈME DU TANNAGE

Nous avons, dans notre introduction, défini étymologiquement l'expression *astringence d'une matière tannante* et montré la possibilité de mesurer des variations d'astringence par des variations de gonflement.

Nous avons enfin, dans la partie documentaire, essayé de dégager l'idée que l'intensité du gonflement de la gélatine (ou de la peau) est en relation immédiate avec le nombre des groupements — NH^2 libres ou facilement libérables.

Ceci posé, nous admettons les définitions suivantes que nous justifierons dans la suite :

1° Il y a phénomène de tannage chaque fois que les groupements lyophiles de la molécule protéique, et en particulier les groupements aminés, seront transformés, d'une manière *irréversible*, en d'autres groupements exerçant une polarité moins accusée vis-à-vis des molécules d'eau. Pratiquement, ce phénomène doit se traduire par une diminution de la capacité du gonflement dans des conditions standard ;

2° Toute substance capable de déterminer une telle action doit être considérée comme une substance tannante ;

3° La comparaison des astringences de différentes liqueurs tannantes, suivant leur nature ou leur concentration, peut être faite en déterminant, à l'équilibre, l'abaissement de capacité de gonflement qu'elles provoquent sur 100 parties de peau en tripe prise dans des conditions rigoureusement identiques, étant entendu que les capacités de gonflement ne seront déterminées qu'après lavage à fond de la peau tannée.

1. — Conditions conventionnelles Standard de la Mesure du Gonflement.

Nous avons employé une méthode utilisée et mise au point dans le laboratoire de M. le Professeur Meunier, depuis de nombreuses années, soit pour les fibres textiles, soit pour la cellulose, soit pour la peau (1). Cette méthode, dont le principe est dû à Hofmeister (2) et à Knoevenagel (3) consiste à soumettre les substances lyophiles à caractère fibreux à une centrifugation énergique, dans des conditions rigoureusement établies, de manière à éliminer, à une constante près, l'eau de capillarité et à ne retenir que l'eau de gonflement.

Si l'on désigne par P. le poids de la substance centrifugée et par p. son poids après dessiccation à l'absolu, le

(1) Meunier et Chambard, J. Soc. Leather Trades Chem. (1925), t. 9, p. 200; Meunier et Rev, C. R. 7^e Congrès Chim. Ind. (Strasbourg 1927); Meunier et Guyot, Rev. Gén. Coll. (1929), p. 53 et 106.

(2) Arch. Exp. Path. (1888), t. 24, p. 247 et 1.890; t. 27, p. 395.

(3) Koll. Beihefte, 1921, 1922, 1923.

gonflement G , rapporté à 100 parties de substance sèche, sera donné, par la relation :

$$G = \frac{(P - p) 100}{p}$$

1° La détermination de p ne présente aucun aléa, mais il n'en est pas de même de P . L'élimination intégrale de l'eau de capillarité n'est pratiquement pas possible, car il faudrait atteindre des vitesses de centrifugation beaucoup trop grandes, prolongées pendant des temps excessifs.

R. Guyot (1) a, à ce point de vue, expérimenté le cas des différentes fibres textiles à l'aide d'une même centrifugeuse Couprie, susceptible d'atteindre 11.000 tours-minute avec un rayon de giration des tubes de 9,5 centimètres.

Les flottillons de textiles traités étaient disposés dans un des tubes métalliques de la centrifugeuse, sur un disque argenté perforé, supporté lui-même par un dé métallique argenté, dans lequel s'accumulait, pendant la rotation, l'eau de capillarité. Le tube était fermé par un bouchon métallique à joint de caoutchouc. En pesant le tube, d'abord avec le flottillon centrifugé, puis sans flottillon, on obtenait ainsi la valeur de P . Les expériences, faites en double, ont toujours donné des résultats parfaitement concordants pour une même valeur de la force centrifuge et une même durée de centrifugation.

Les variations de G avec la valeur de la force centrifuge, pour une même durée de centrifugation, ont été représentées par des courbes, pour chaque nature de

(1) Guyot, Thèse de doctorat (Lyon 1929), p. 58.

fibres, en portant en abscisses la valeur absolue de la force centrifuge et en ordonnées les valeurs correspondantes de G . On a obtenu, pour chaque fibre, des courbes descendant rapidement et tendant à devenir parallèles à l'axe des X . On a trouvé ainsi, par exemple, que dans le cas de la laine, et pour une centrifugation de vingt-cinq minutes, il fallait opérer à 7.000 tours-minute pour arriver à une valeur de G sensiblement constante.

Dans le cas de la peau, même découpée en petits cubes de 3 ^m/_m., les conditions sont encore plus sévères.

Mais pratiquement, il était inutile de chercher à atteindre la valeur limite de G ; il suffisait de suivre comparativement sa variation pour des centrifugations effectuées dans des conditions rigoureusement identiques. Les chiffres obtenus, s'ils n'avaient pas une valeur absolue, présentaient néanmoins une parfaite valeur relative.

Sauf mention contraire, nos expériences étaient pratiquées avec une centrifugation de dix minutes à 3.000 tours, avec la même centrifugeuse. La température du carter de la centrifugeuse, couvercle ouvert, s'établissait aux environs de 25° centigrades ;

2° Toutes nos expériences ont été effectuées en partant du croupon de veau en tripe, déminéralisé par une méthode (1) que nous avons exposée au chapitre précédent, et conservé dans l'eau distillée saturée de gaz carbonique.

Nul n'ignore la nature extrêmement hétérogène de la peau animale. Les flancs sont creux et minces, le collet

(1) Meunier et Chambard. Loc. cit.

épais mais creux également. Seul le croupon est épais et plein. Encore, sur le même coupon, la nature de la matière varie-t-elle sensiblement d'un point à un autre. Cette hétérogénéité est encore plus nette si l'on passe d'un croupon à un autre. Nous avons pu, en effet, nous rendre compte que les propriétés hydrophiles de la peau, à P_H constant, pouvaient varier dans des proportions considérables suivant la provenance, le sexe et l'âge des animaux ainsi qu'avec le mode de conditionnement de la dépouille.

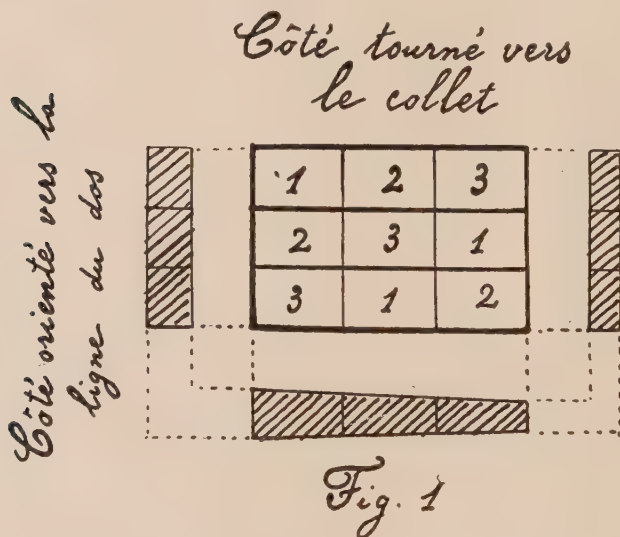
Nous avons intentionnellement, au cours de nos essais, utilisé des croupons de veau différents pour des séries de déterminations différentes et nous avons pu constater qu'au $P_H = 2,4$ la valeur de G , avant tout traitement, pouvait varier dans de grandes proportions. D'ailleurs, si cela avait été nécessaire, il était possible, par des calculs simples, de ramener tous les résultats d'une série d'essais faits avec une matière première ayant un gonflement G_1 au $P_H = 2,4$, avant tout traitement, à ce qu'ils auraient été si l'on était parti d'une matière première ayant un gonflement G au $P_H = 2,4$, également avant tout traitement.

La peau, avons-nous dit, est une matière des plus hétérogènes que l'on connaisse. Aussi, à parcourir la littérature relative à l'étude de son gonflement, est-on frappé du manque quasi absolu des moyens employés pour remédier aux irrégularités dont cette hétérogénéité est la cause.

Parmi les facteurs qui affectent le gonflement, il en est deux dont il est facile de faire ressortir l'importance : la porosité de la peau et sa surface de contact avec le mi-

lieu ambiant. Tous deux sont intimement liés à la structure en ligature et en enchevêtrement des fibres collagènes.

3° La méthode la plus rationnelle, à notre avis, permettant de réaliser la constance relative des lots de peau d'une même série d'essais, est la suivante. Prenons un petit morceau de peau n'ayant ni la même épaisseur, ni la même fermeté dans toute son étendue, comme c'est le cas le plus fréquent. Supposons que nous ayons à le répartir en 3 lots.



Pour la clarté de l'exposé, suivons la figure ci-dessus simulant le morceau de peau découpé.

Le morceau est d'abord découpé en lanières (indiquées par des traits forts) ayant toutes la même largeur. Le nombre de lanières est toujours un multiple de celui des lots à constituer. Chaque lanière est ensuite partagée en petits cubes (indiqués par des traits fins) de même lon-

gueur et dont le nombre est également un multiple de celui des lots. Les cubes portant le même numéro formeront le même lot. Il faut, autant que possible, que la surface spécifique soit pratiquement la même pour tous les lots.

Il est donc nécessaire d'apporter le plus grand soin dans la répartition en lots si l'on veut obtenir des résultats parfaitement comparables pour une même série d'essais.

Nous faisons remarquer en passant que dans le cas de la poudre de peau on se heurte encore à des difficultés du même ordre. Différents auteurs, dont Porter (1), la tamisaient avant de la soumettre au gonflement. Toutefois, la poudre de peau tamisée n'est pas nécessairement une matière homogène : elle n'est pas composée des particules de même grosseur et ne provient pas d'une même partie d'un même animal. On subit le jeu du hasard. Tout contrôle vous échappe. Dès lors, il n'est pas surprenant que la détermination du gonflement du collagène — surtout au voisinage des points iso-électriques — ait souvent donné des résultats différents ;

4° Pour effectuer une série d'essais, on constituait, comme il est indiqué ci-dessus, des lots de petits cubes de 3 grammes environ ; pour la commodité des manipulations, chaque lot était enfermé dans un sachet de mouseline légère qui était introduit dans l'un des tubes de la centrifugeuse. On essorait pendant dix minutes à 3.000 tours. Le sachet était alors sorti et défait. On passait rapidement les cubes de peau dans un pèse-filtre, taré, qu'on pesait ensuite. Connaissant les poids du pèse-

(1) J. S. L. Tr. Ch., t. 5, p. 259 (1921) ; t. 6, p. 83 (1922).

filtre : vide et avec les cubes, on en déduisait le poids de la peau en tripe centrifugée. Chaque lot de cubes était alors introduit dans un poudrier de 100 cm³ avec un poids d'eau distillée correspondant à 20 gr. d'eau distillée par gramme de peau centrifugée, on ajoutait ensuite la dose voulue de substance tannante et on maintenait le contact pendant quarante-huit heures à température constante. Au bout de ce temps, on décantait la liqueur de tannage, on lavait à fond la peau, de manière à éliminer tous les corps ayant agi d'une manière réversible.

Dans le but d'exagérer les différences de capacité de gonflement déterminées par les différentes doses d'une même matière tannante, on introduisait chaque lot dans une solution d'acide acétique de $P_H = 2,4$, dans laquelle on le maintenait jusqu'à ce que le gonflement ait atteint sensiblement son équilibre (environ trente-six heures). A ce moment, chaque lot était retiré, centrifugé dix minutes à 3.000 tours dans sa mousseline, puis pesé comme il a été dit précédemment, ce qui donnait la valeur de P. Il était ensuite séché deux jours dans le vide, sur l'acide sulfurique, puis à l'étuve à 105° jusqu'à poids constant, ce qui fournissait la valeur de p. On calculait alors le gonflement G correspondant aux conditions standard précédentes, par la formule :

$$G = \frac{(P - p) 100}{p}$$

Il est bien entendu que les valeurs de G ainsi obtenues étaient liées aux conditions standard du mode de détermination adopté, mais comme ces conditions étaient invariables pour tous les lots d'une même série d'essais, les chiffres obtenus avaient toute valeur comparative ;

5° Tous nos essais ont été effectués en liqueurs étendues et avec des doses très faibles de substances, rapportées au poids de la peau en tripe centrifugée. Les poids de substances mis en jeu atteignaient au maximum 1 gr. pour 100 gr. de peau en tripe centrifugée ; la quantité d'eau correspondait à vingt fois le poids de la peau.

Ces conditions étaient choisies de manière à ce que les réactions chimiques susceptibles d'être exercées par la substance en expérience soient facilitées par l'excès de substance peau et pour que les phénomènes de simple adsorption soient aussi limités que possible. D'autre part, nous évitions ainsi les phénomènes provenant d'un surtannage imperméable de la fleur, s'opposant à la pénétration des liqueurs dans la peau ;

6° Les lavages à fond faisant suite à l'essai de tannage étaient réalisés très simplement, en disposant, au-dessus d'un Soxhlet contenant la peau à laver (enfermée dans sa mousseline), un réservoir avec robinet réglé pour que le Soxhlet se vide automatiquement toutes les dix minutes.

II. — Tannage par les Produits Organiques.

Résultats obtenus avec la Quinone et l'Hydroquinone.

Nous avons commencé notre étude en utilisant comme matériaux d'essai la quinone et l'hydroquinone dont Meunier et Seyewetz avaient indiqué, il y a plus de vingt ans, les remarquables propriétés (1).

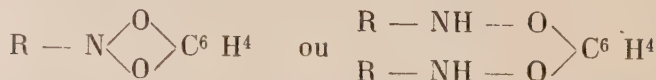
(1) Meunier et Seyewetz, Collegium 1908, p. 195; 1909, p. 58 et 319; 1914, p. 523. Voir aussi: Thomas et Kelly, Ind. Eng. Chem. 1924, p. 925; 1926, p. 383.

1° *Cas de la Quinone.* — Les résultats obtenus dans le cas de la quinone sont consignés dans le tableau ci-dessous ; ils ont été réalisés en partant de peau en tripe iso-électrique.

Ces chiffres constituent une vérification des propriétés tannantes exceptionnelles que les auteurs susdits avaient attribuées autrefois à la quinone ; elles confirment parfaitement la définition que nous avons énoncée précédemment.

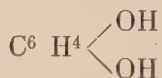
Poids de la peau centrifugée iso-électrique	Quinone •/• gr. de peau centrifugée	Valeurs de P	Valeurs de p	Gonflement C
3,218	0,00	6,674	1,127	443,9
3,292	0,0005	6,540	1,201	435,8
2,78	0,0025	5,773	1,06	423,6
2,909	0,0050	6,165	1,132	419,0
3,174	0,0075	6,377	1,171	404,9
2,79	0,01	5,336	1,081	393,6
2,921	0,05	4,896	1,111	340,7
2,377	0,075	3,74	0,875	327,4
2,82	0,1	4,565	1,085	320,7
3,178	0,2	4,828	1,214	297,7
2,939	0,5	4,389	1,166	276,4
3,11	1,0	4,355	1,206	261,1

La chute que l'on observe dans la capacité du gonflement du collagène quinoné provient de la transformation, par réaction chimique irréversible, des groupements aminés (NH²) en groupements à polarité très atténuée de la forme probable :



avec élimination de deux atomes d'hydrogène par inter-

vention: d'une deuxième molécule de quinone, qui se trouve ramenée à l'état d'hydroquinone :



On remarquera qu'à la dose de 0,01 % de peau, la capacité de gonflement de la peau dans les conditions standard tombe de 443,9 à 393,6, alors que le collagène n'a pas encore pris la coloration violacée caractérisant le tannage à la quinone.

Si l'on veut chiffrer l'astringence A de la quinone, pour une solution à 1 % du poids de la peau en tripe centrifugée, expérimentée dans les conditions standard que nous avons adoptées conventionnellement, nous pourrions utiliser la relation :

$$A = \frac{(443,9 - 261,1) 100}{443,9} \text{ soit } A = 41,2$$

2° *Cas de l'Hydroquinone.* — Si l'on substitue l'hydroquinone à la quinone, on constate, en accord avec les travaux antérieurs de Meunier et Seyewetz, que la chute dans la capacité de gonflement de la peau est d'autant plus accentuée que l'on s'est placé dans des conditions plus favorables à l'oxydation :

a) En évitant au maximum toute oxydation, c'est-à-dire en opérant à l'obscurité, avec de la peau saturée de CO², dans une solution d'hydroquinone à 1 % saturée de CO², en lavant ensuite avec de l'eau saturée de CO², on ne fait tomber que de 704,5 à 682,6 le gonflement dans les conditions standard, de telle sorte que l'astringence

gence de la solution d'hydroquinone à 1 % de peau, dans ces conditions, est :

$$\frac{(704,5 - 682,6) 100}{704,5} = 3,1$$

b) En se plaçant, au contraire, dans des conditions favorables à l'oxydation, c'est-à-dire en portant préalablement la peau à un P_H alcalin égal à 9, en laissant la solution d'hydroquinone à l'air et à la lumière pendant le tannage, en lavant avec de l'eau aérée, le gonflement dans les conditions standard tombe de 624,3 à 430,8, de telle sorte que l'astringence de la solution d'hydroquinone à 1 % dans ce cas est égale à :

$$\frac{(624,3 - 430,8) 100}{624,3} = 31$$

et se rapproche ainsi progressivement de l'astringence de la quinone, au fur et à mesure que l'oxydation devient plus accusée.

COMPLÉMENT I

Propriétés hygroscopiques de la poudre de peau C2.

Il convient de signaler les rares travaux relatifs à l'équilibre des gels gonflés dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau. Masson (1) signala, pour les fibres de soie, que la capacité de gonflement dans l'eau et dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau est identique.

(1) Proc. Roy. Society, t. 74, p. 230 (1905).

Par contre Schroeder (1) avait montré que ce n'était pas le cas pour la gélatine, car le gonflement de cette matière dans l'eau est de beaucoup supérieur à celui dans la vapeur saturée (respectivement 1.200 % et 140 %).

Wolf et Büchner (2), reprenant plus tard la question, trouvèrent qu'en conduisant les expériences dans un bon thermostat et qu'en employant des vases à parois intérieures argentées il était possible de transférer la gélatine en équilibre avec l'eau dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau sans perte subséquente de poids. Avec une variation de température, même très faible, la perte de poids de la gelée est rapide.

Nous avons voulu savoir, à notre tour, s'il était possible de vérifier ce résultat sur la poudre de peau, dans les conditions expérimentales que nous pouvions réaliser dans notre laboratoire.

Divers auteurs ont, d'autre part, établi le parallélisme entre le gonflement et l'hygroscopicité : Urquhart et Williams (3) dans le cas du coton, Meunier et Guyot (4) dans celui des différentes soies artificielles.

Ces derniers auteurs, dans un exposé magistral, ont montré en particulier que tout traitement susceptible de bloquer les fonctions alcooliques de la viscose entraîne une diminution de la capacité de gonflement et de l'hygroscopicité à la fois. Par contre, tout traitement susceptible de libérer de nouvelles fonctions alcooliques (mercerisage du coton) produit l'effet inverse (5).

(1) Zeits. Physikal. Chem., t. 45, p. 109 (1903).

(2) Zeits. Physikal. Chem., t. 89, p. 271 (1915).

(3) J. Textile Institute, vol. 16, n° 6, p. T. 155 (juin 1925).

(4) Rev. Gen. Coll. (1929), p. 53 et 106; C. R. 8^e Congrès Chim. Ind. (juillet 1928).

(5) Voir aussi : Schwalbe, Zeit. angew. Chem., t. 22, p. 197 (1909); Higgins, J. S. Ch. Ind., t. 28, p. 188 (1909); Huebner et Weston, J. S. Dyers and Colour, t. 41, p. 10-18 (1925).

Or, nous avons vu — d'accord avec la théorie de Procter et Wilson — que le tannage réduit plus ou moins le gonflement de la peau, suivant son intensité. Dès lors, il est tout à fait naturel de se demander si l'hygroscopicité de la peau tannée ne varie pas dans le même sens que le gonflement.

L'étude de l'hygroscopicité de la poudre de peau ne présente qu'un intérêt théorique, aussi n'est-il pas surprenant de ne trouver dans la littérature aucun document relatif à la question.

Par contre, dans le cas des fibres textiles, elle a été étudiée avec toute l'attention que réclame un problème aussi important que le conditionnement des soies naturelles et artificielles, en raison des énormes intérêts en jeu. Nous sommes donc obligés, faute de mieux, de puiser notre documentation à cette source.

Schloesing (1), Hartshorne (2), Wilson et Fuva (3), la Condition des Soies de Lyon (4), Meunier et Guyot (5), constatèrent que, dans une même atmosphère, la reprise d'eau décroît légèrement avec la température. Par contre, Trouton et Pool (6), Scheurer (7) n'observèrent aucun écart quand la température varie de 0 à 50°.

Urquhart et Williams (8) remarquèrent que, pour une humidité inférieure à 80 %, la reprise d'eau diminue quand la température s'élève. Pour les atmosphères plus

(1) C. R., t. 116, p. 808 (1893).

(2) Tran. Amer. Soc. Mech. Eng., t. 39, p. 1.073 (1917).

(3) J. Ind. Eng. Chem., t. 14, p. 913 (1922).

(4) T. I. B. A., p. 833 (1924).

(5) Loc. cit.

(6) Proc. Roy. Soc., t. A77, p. 309 (1906).

(7) B. Soc. Ind. Mulhouse, t. 87, p. 129 (1921).

(8) J. Textile Institute, p. T. 559, vol. 15 décembre 1924.

humides, elle diminue jusqu'à 50°. Au delà de cette limite, elle croît rapidement avec la température.

Meunier et Guyot montrèrent également qu'un chauffage préalable de la visqueuse réduit son hygroscopicité.

D'après le travail de Burlet (1), la vitesse de reprise dépend de l'humidité relative, de l'agitation de l'air, de la température et de la pression barométrique.

On peut suivre la vitesse d'adsorption par des mesures de conductivité électrique (2).

Burlet avança que l'eau adsorbée était surtout à l'état d'eau de surface, l'adsorption profonde étant négligeable par rapport à l'adsorption totale.

Masson et Richards (3) observèrent, dans les cas du coton, des phénomènes d'hystérésis. Ils les attribuèrent à tort à des origines différentes.

Hartshorne (4) croyait que l'« histoire » du coton était pour quelque chose dans ces phénomènes, bien qu'il s'agissait surtout de phénomènes de retard, comme l'avait déjà fait remarquer Rakowaky (5).

Alexandre-Robert Urquhart et Alexandre-Mitchell Williams (6), Meunier et Guyot les firent ressortir d'une manière précise : les premiers dans le cas du coton et les derniers dans celui de la visqueuse. Dans une même atmosphère, la teneur en eau d'un coton, à l'équilibre, est différente suivant que cette fibre a été introduite à l'état sec (adsorption) ou à l'état humide (désorption). La

(1) Russa (1927), p. 981.

(2) Slater, J. Textile Institute, vol. 16, p. P. 53 (1925).

(3) Proc. Roy. Soc. (1906), t. A78, p. 412.

(4) Loc. cit.

(5) J. Russ. Phy. Soc., t. 47, p. 18 (1915).

(6) J. Textile Institute, vol. 15, p. T. 138 (mars 1924).

teneur en eau observée dans le premier cas est inférieure à celle observée dans le second.

On a cherché à expliquer le phénomène de retard. Zsigmondy (1) supposa que l'eau adsorbée par les micelles (du coton) s'assemblât en colonnes capillaires dans les canaux de la fibre, qui, étant de diamètre différent, se vident ou se remplissent plus ou moins rapidement, et plus ou moins complètement.

Meunier et Guyot donnèrent pour la viscose l'explication suivante :

1° *Cas de l'absorption.* — Pour les teneurs en humidité relativement faibles, l'eau absorbée est fixée en surface ; dans les atmosphères plus humides, une quantité de plus en plus grande d'eau pénètre à l'intérieur des brins élémentaires comme eau de gonflement ;

2° *Cas de la désorption.* — Comme la fibre est centrifugée immédiatement avant sa mise en expérience, l'eau qu'elle contient alors est essentiellement à l'état d'eau de gonflement dont le départ est assuré par le passage intermédiaire comme eau de surface de telle sorte que l'on se trouve passer par une série de stades d'allure générale analogue à celle de l'adsorption, mais se manifestant en sens contraire.

Dès lors, si l'on compare, dans une même atmosphère, la fibre qui prend de l'eau (adsorption) et la fibre qui en perd (désorption), il est facile de comprendre qu'à l'équilibre, la première renferme moins d'eau de gonflement que la seconde, tout en ayant la même teneur en eau de surface.

(1) Kolloid Chemie, 3^e édition, p. 226-227.

Dans notre travail, nous avons examiné :

- a) L'adsorption et la désorption de la poudre de peau,
- b) L'influence du tannage sur la reprise d'eau.

**A. — Adsorption et désorption d'eau par la
poudre de peau blanche C2.**

Nous avons entrepris cette étude pour voir si le phénomène d'hystérésis, signalé par Masson et Richard pour le coton et retrouvé tout récemment par Meunier et Guyot pour différentes fibres artificielles, se manifestait aussi avec la poudre de peau. Nous voulions, d'autre part, comme nous l'avons annoncé, vérifier les résultats de quelques travaux relatifs à l'équilibre des gels gonflés dans une atmosphère saturée d'eau.

Nous avons employé une gamme d'atmosphères réalisées dans des exsiccateurs hermétiquement fermés et contenant des mélanges d'acide sulfurique et d'eau en proportions variables. La tension de la vapeur d'eau dans ces récipients était donnée par les tables de Regnault. La poudre de peau était placée dans un pèse-filtre taré, ouvert au cours de l'expérience et fermé au moment des pesées. L'équilibre d'adsorption et de désorption était considéré comme atteint lorsque plusieurs pesées successives faites à des intervalles de 48 heures donnaient des résultats pratiquement constants. Les expériences étaient faites à 35° C.

Dans le cas de la peau, les équilibres, et surtout l'équilibre de désorption, sont très longs à atteindre ; ils sont d'ailleurs troublés par les phénomènes d'hydrolyse diastasique difficiles à éviter intégralement, malgré les précautions prises.

1° *Cas de l'absorption.* — Les différents lots de poudre de peau ont été séchés dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant. Ils ont été ensuite introduits chacun dans une atmosphère d'état hygrométrique déterminé où ils ont été maintenus jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (3 mois). On a obtenu alors, en les pesant, leur poids humide (P_H).

Ils ont été enfin séchés à l'étuve à 105° C jusqu'à poids constant. On a obtenu alors leur poids sec à 105° (p_{105}).

La teneur en eau % de la poudre de peau sèche à l'absolu était donnée par la relation :

$$\frac{P_H - p_{105}}{p_{105}} \times 100$$

2° *Cas de la désorption.* — La poudre de peau a été d'abord mise à gonfler dans l'eau distillée pendant douze heures à 35° C. Elle a été ensuite essorée par centrifugation de quinze minutes à 3.000 tours. Les différents lots de poudre de peau ont été alors introduits dans différentes atmosphères où ils ont été maintenus jusqu'à poids constant (7 mois). L'hydrolyse diastasique était paralysée en grande partie par la présence d'un peu de toluène

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Etat hygrométrique	Eau d'adsorption % de peau sèche	Eau de désorption % de peau sèche	Hystérisis
0,04	1,52	1,76	0,24
0,13	4,51	5,55	1,04
0,34	9,92	13,13	3,21
0,46	13,62	18,34	4,72
0,56	17,75	22,48	4,73
0,69	21,13	25,71	4,58
0,82	32,37	34,46	2,09
1,00	47,35	54,38	7,03

Ces chiffres n'ont d'ailleurs qu'une valeur indicative en raison des difficultés signalées plus haut ; d'autre part, les chiffres d'absorption ont été établis après trois mois de séjour dans les atmosphères et ceux de désorption après sept mois.

L'établissement de chiffres valables demanderait des conditions expérimentales beaucoup plus rigoureuses que celles que nous avons employées.

Enfin si l'on considère que le gonflement de la poudre de peau C2, dans l'eau distillée, à 35° — gonflement déterminé par notre méthode habituelle — est de 203 %, on voit qu'il est de beaucoup supérieur à ceux observés, à la même température, dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau (47,35 % pour l'essai d'absorption et 54,38 % pour l'essai de désorption), du moins dans les conditions où nous avons travaillé. Certes, dans notre méthode de détermination, nous comprenions dans l'eau de gonflement le peu d'eau de capillarité qui avait échappé à l'élimination par centrifugation et la presque totalité d'eau d'adhésion. Mais l'eau existant dans la poudre de peau centrifugée était essentiellement à l'état d'eau de gonflement, de sorte que nous pouvons main-

tenir la conclusion à laquelle nous avons abouti et qui, d'ailleurs, est en parfait accord avec celles de Schröder et de Wolf et Büchner.

B. — Diminution d'adsorption de la vapeur d'eau par la poudre de peau quinonée.

Nous avons alors comparé l'absorption de l'humidité dans des conditions rigoureusement identiques :

a) Par la poudre de peau C2 ;

b) Par la même poudre de peau préalablement tannée par exposition en vase clos à l'action de vapeurs de quinine à 35°, pendant 80 heures.

Les résultats obtenus pour l'absorption sont résumés dans le tableau ci-dessous, qui se rapporte à des déterminations faites après 24 heures, d'une part, et après 26 jours, d'autre part. On a également représenté par des courbes (Fig. 2) les déterminations faites après 26 jours. Tous les lots de poudre de peau, tannés ou non, avaient été préalablement desséchés dans le vide sec, jusqu'à poids constant.

Etat hygrométrique	Eau absorbée par 100 p. de Poudre de peau sèche			
	Après 24 heures		Après 26 jours	
	C2 non tannée	C2 quinonée	C2 non tannée	C2 quinonée
0,04	0,97	0,97	1,29	1,16
0,13	3,68	3,65	4,30	4,0
0,34	9,2	9,1	10,00	9,1
0,69	17,1	16,0	19,3	16,2
1,00	21,7	20,7	35,7	29,2

L'examen de ces chiffres, surtout pour les états hygrométriques élevés, montre nettement la différence entre

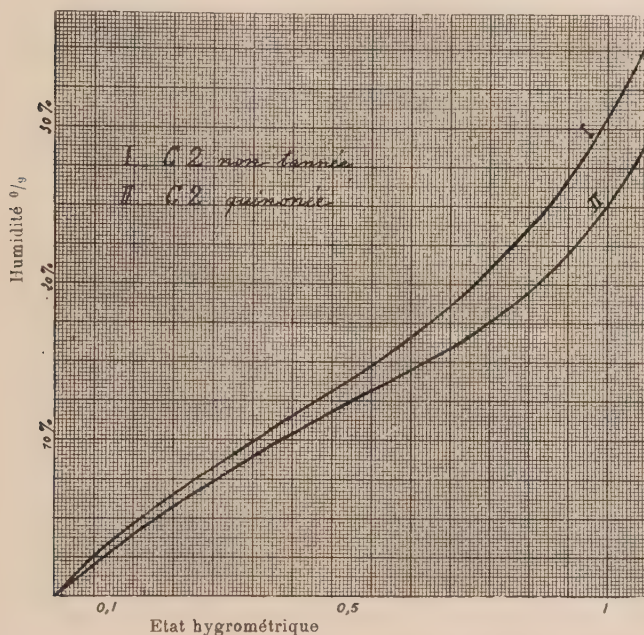


FIG. 2.

le pouvoir absorbant de la peau non tannée et celui de la peau quinonée.

COMPLÉMENT II

Viscosité des solutions de gélatine en présence de matières tannantes.

On sait que la viscosité des dispersions colloïdales à particules lyphobes est liée à la concentration par la formule d'Einstein (1).

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 V_0)$$

(1) Ann. Physik., t. 19, p. 289 (1906), t. 34, p. 591 (1911).

η étant la viscosité de la dispersion, η_0 celle du milieu dispersant et V_0 le volume des particules existant dans l'unité de volume de la solution.

Cette formule n'est plus applicable dans le cas des dispersions colloïdales à particules lyophiles, pour lesquelles on a proposé un certain nombre d'autres relations (1) tenant compte du gonflement par l'eau des particules dispersées ou de leur grosseur. Parmi celles-ci, nous retiendrons seulement la formule proposée par Bary et qui n'est qu'une généralisation de la formule d'Einstein :

$$\eta = \eta_0 [1 + 2,5 V_0 (1 + a)]$$

a représentant la quantité d'eau susceptible d'être absorbée dans les conditions de l'expérience par l'unité de volume de la substance dispersée prise à l'état sec.

Il résulte de cette formule que, pour un même corps dispersé dans un même milieu, dans les conditions identiques, c'est-à-dire pour des valeurs constantes de η_0 et de V_0 , la viscosité η de la dispersion diminuera lorsque a diminuera, ce qui revient à dire que la viscosité d'une dispersion de gélatine doit diminuer lorsqu'on diminue le pouvoir hydrophile de ses micelles.

Nous avons voulu vérifier ce principe en introduisant dans une dispersion de gélatine des quantités croissantes de quinone dont nous avons montré précédemment le remarquable pouvoir tannant. Les quantités de quinone mises en jeu étant notablement inférieures à celles qui détermineraient une floculation ou une coagulation irréversible de la gélatine.

(1) E. Hatschek, *Koll. Zeits.*, t. 2, p. 280 (1912); S. Arrhénius, *Meddelanden k. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut*, t. 3, n° 21 (1917).

Nos expériences ont été effectuées comme suit :

De la gélatine fine Coignet, gonflée préalablement à l'eau froide, a été dispersée à raison de 2 % dans de l'eau distillée chauffée à 40°. On a prélevé 4 prises d'essai de 50 cm³ de la solution chaude auxquelles on a ajouté 50 cm³ d'eau contenant en solution respectivement 0 — 0,1 — 0,5 de quinone pour 100 parties de gélatine sèche.

Les 4 solutions ainsi préparées ont été maintenues pendant 68 heures au thermostat à 18° afin que des équilibres de viscosité comparables aient eu le temps de s'établir.

La viscosité des 4 dispersions a alors été établie à l'aide du viscosimètre de Baume et par application de la relation.

$$\eta = k. d. t.$$

d est la densité de la dispersion ;

t est le temps d'écoulement pour le capillaire employé ;

k est la constante correspondante à ce capillaire, soit 0,000327.

Nous avons obtenu les résultats suivants, à 18° :

Quinone ‰ gr. de gélatine	t en secondes	d	η en Dynes
0	708	1,046	0,242
0,01	526	1,047	0,180
0,1	456	1,049	0,156
0,5	416	1,050	0,142

Par application de la formule de Bary, il est alors possible de calculer les valeurs correspondantes de a .

Si nous prenons l'unité de volume de la dispersion

égal à 100 cm^3 , la valeur correspondante de V_0 est égale à $0,82 \text{ cm}^3$ (volume occupé par un gramme de gélatine sèche), la densité de cette matière étant de 1,219.

On sait, d'autre part, que la viscosité absolue de l'eau à 18° est égale à 0,010. On a alors pour valeurs de a dans les 4 expériences précédentes :

Pour la solution sans quinone $a = 10,31$

Pour la solution à 0,01 quinone $a = 7,29$

Pour la solution à 0,1 quinone $a = 6,12$

Pour la solution à 0,5 quinone $a = 5,43$

Nous avons donc ainsi démontré que la quantité d'eau de gonflement retenue par les micelles de gélatine décroît au fur et à mesure que l'action tannante de la quinone est plus accentuée, toutes choses égales d'ailleurs, tant qu'il n'y a ni floculation, ni coagulation.

Remarque. — Nos travaux sont en parfait accord avec une série de remarquables travaux dus à Bungenberg de Jong (1) sur la déshydratation des sols de protéines (gélatine) ou d'hydrates de carbone (agar-agar) par le tanin, déshydratation qui était suivie par les variations de viscosité des sols.

Cet auteur a d'ailleurs constaté qu'il existe une certaine relation entre le pouvoir déshydratant des différents phénols vis-à-vis des sols de gélatine et le nombre des groupements phénoliques que contient leur molécule. Le phénol ordinaire a une action très faible ; les diphénols et les triphénols ont une action plus accusée ; puis viennent, par ordre d'intensité, la d-catéchine avec quatre fonctions phénoliques, le tanin d'hamamélis et le

(1) Rec. Trav. Chim. (Pays-Bas 1923), t. 42, p. 437 ; (1924), t. 43, p. 35 ; (1927), t. 46, p. 727.

digalloylglucose, chacun avec six fonctions phénoliques, et enfin l'acide gallotannique, avec vingt-cinq fonctions phénoliques.

Bungenberg de Jong fait remarquer que le nombre des fonctions phénoliques n'est pas le seul facteur qui fixe le pouvoir déshydratant, attendu que ce pouvoir n'est pas le même, par exemple, pour le pyrogallol et la phloroglucine. Cet auteur a d'ailleurs négligé complètement le rôle des phénomènes d'oxydation dont nous avons montré l'importance.

Résultats obtenus avec l'acide Gallotannique et l'acide Gallique.

Ces essais présentaient un intérêt tout spécial en raison du lavage à fond que nous effectuons après l'action de la matière tannante, ce qui nous place dans des conditions identiques à celles préconisées par Wilson et Kern (1) pour la définition du tanin vrai, de nature irréversible.

1° *Cas de l'acide gallotannique.* — Les essais effectués avec l'acide gallotannique pur de Kahlbaum ont donné les résultats résumés dans le tableau ci-dessous : pour simplifier, nous donnons seulement les quantités d'acide gallotannique mises en jeu et les gonflements, dans les conditions standard, qui leur correspondent :

Quantité de tanin % de peau centrifugée	Gonflement
0,0	725,9
0,2	663,2
0,5	594,4
1,0	557,8

(1) J. Amer. Leather Chem. Assoc. (1918), t. 13, p. 429.

L'acide gallotannique pur, en solution incolore, sans produits d'oxydation, est donc un tanin vrai, de nature irréversible, au sens de Wilson et Kern, avec une astringence, dans les conditions conventionnelles adoptées, égale à :

$$\frac{(725,9 - 557,8) 100}{725,9} = 23$$

pour la solution à 1 % de peau centrifugée.

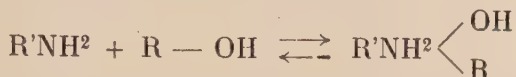
Meunier et Seyewetz avaient d'ailleurs signalé, dans leurs travaux, que l'acide gallotannique était capable de tanner la gélatine en la rendant insoluble dans l'eau bouillante, sans intervention de phénomènes ou de produits d'oxydation. Mais ils n'avaient pu à l'époque trouver d'explication à ce fait qui paraissait en contradiction avec la théorie qu'ils avaient émise, sur l'action tannante des corps à fonctions phénoliques. On se demande, en effet, pourquoi des composés phénoliques simples comme l'hydroquinone, étudiée précédemment, ne tannent effectivement la peau d'une manière irréversible que si l'on fait intervenir des phénomènes d'oxydation, tandis que l'acide gallotannique, dont la nature phénolique est si accusée, tanne irréversiblement sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'oxygène.

Il nous semble qu'à l'heure actuelle, on puisse donner l'explication suivante :

Il est bien connu que les phénols (1) sont susceptibles de donner, en solution aqueuse, avec les bases organi-

(1) A. Baeyer et Wiliger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. (1902), t. 35, p. 1.201.

ques aminées simples, des combinaisons d'addition peu stables, de la forme probable :



Si les choses se passent de la même manière lorsque des phénols simples comme l'hydroquinone agissent sur la peau, la soudure de chaque molécule d'hydroquinone à la molécule protéique se fait seulement en deux points correspondant aux deux fonctions phénoliques. Comme il s'agit d'une combinaison d'addition, peu stable par nature, il sera assez facile, par lavage prolongé à l'eau, de la dissocier et de ramener la peau à son état primitif.

Si nous prenons maintenant une molécule d'acide gallotannique (penta-digalloylglucose de Fischer), elle renferme vingt-cinq fonctions phénoliques libres (1) susceptibles de la relier à vingt-cinq groupements aminés de la molécule protéique et l'on peut concevoir qu'une semblable liaison soit considérablement plus résistante à l'action prolongée de l'eau froide que celles données par l'hydroquinone. Dans ces conditions, l'action de l'acide gallotannique bloque les groupements aminés libres fortement polaires, pour ne laisser libres que des groupements qui le sont beaucoup moins (2).

2° *Cas de l'acide gallique.* — a) En l'absence de tout phénomène d'oxydation, en opérant comme nous l'avons indiqué avec l'hydroquinone, en présence de CO^2 , on constate que le gonflement, dans les conditions standard, tombe seulement de 661,4 à 652,2 pour une solu-

(1) E. Fischer et M. Bergmann, *Ber.*, 51 (1918), 1760.

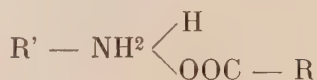
(2) L. Meunier et Khoa Le Viet., *Rev. Gén. Coll.*, n° 74, p. 49 (1930).

tion d'acide gallique à 1 % du poids de la peau en tripe centrifugée, ce qui correspond à une astringence pratiquement nulle.

L'acide gallique donne alors avec la peau, par réaction équilibrée, une combinaison d'addition réversible, dissociable par lavage à l'eau, de la forme schématique :



pour les fonctions phénoliques :



pour la fonction acide ;

b) En se plaçant dans les conditions favorables à l'oxydation, spécifiées pour l'hydroquinone, la solution à 1 % d'acide gallique fait tomber le gonflement de 637,1 à 447,4, ce qui correspond à une astringence voisine de 30.

Dans ce cas, il s'est formé une combinaison chimique vraie, irréversible, de la forme schématique :



Alors que dans le cas *a*, après lavage, les groupements polaires NH^2 redevenaient libres, dans le cas *b*, ils restent masqués par des groupements de polarité moindre ;

c) Dans un mélange de 1 % d'acide gallotannique et de 1 % d'acide gallique, rapportés au poids de la peau en tripe centrifugée, l'action tannante irréversible de l'acide gallotannique n'est pas modifiée si l'on opère dans des conditions peu favorables à l'oxydation.

Un petit lot de cubes donnant un gonflement de 503,1

dans une solution à 1 % d'acide gallotannique donne 501,8 dans une solution renfermant 1 % d'acide gallotannique et 1 % d'acide gallique. Si l'on opère au contraire dans des conditions favorables à l'oxydation, l'action tannante irréversible de l'acide gallique s'ajoute à celle de l'acide gallotannique, qui est d'ailleurs aussi accentuée par l'oxydation. L'acide gallotannique seul donne alors un gonflement de 483,6 au lieu de 503,1 et le mélange d'acide gallotannique et d'acide gallique 407,6 au lieu de 501,8.

Il résulte donc de ce qui précède la confirmation qu'en présence ou non de tanin, l'acide gallique est un non-tanin, s'il agit en l'absence de tout phénomène d'oxydation ; au contraire, il tanne normalement s'il y a intervention de phénomènes d'oxydation.

Quant à la diminution d'astringence du tanin que l'on attribue à la présence de l'acide gallique, elle n'est pas sensible dans nos expériences, en raison de la dilution des solutions et de la durée de leur contact avec la peau. Il est possible que l'acide gallique ralentisse au début la vitesse de réaction du tanin, mais dans les conditions expérimentales où nous opérons, l'équilibre final de réaction est peu modifié. Cette diminution d'astringence n'est d'ailleurs admissible qu'à l'abri des phénomènes d'oxydation ; si ces derniers interviennent, l'astringence du tanin est, au contraire, augmentée par la présence de l'acide gallique.

Remarques.

1° Les considérations qui précèdent permettent d'éclairer complètement les valeurs comparatives de la mé-

thode officielle de dosage du tanin et de la méthode de Wilson et Kern, vis-à-vis de ce qui se passe dans la pratique du tannage par les tanins végétaux :

a) Dans les premières phases du tannage rationnel, où interviennent des liqueurs tanniques diluées, à caractère franchement acide, les non-tanins, comme l'acide gallique, existant dans la liqueur, ont peu de chance de s'oxyder et leur fixation irréversible par la peau est nulle, vu le P_H des liqueurs tanniques. Dans de semblables conditions la valeur tannante de ces solutions sera plus exactement déterminée par la méthode de Wilson et Kern que par la méthode officielle ;

b) Dans les dernières phases du tannage où l'on utilise des liqueurs concentrées qui sont, en partie, retenues par capillarité dans le cuir, les non-tanins qu'elles renferment ont des chances de s'oxyder pendant la sèche et de jouer un certain rôle comme agents de tannage. Dès lors, la méthode officielle qui dose, comme tanins vrais, une partie des non-tanins des liqueurs analysées, serait d'un emploi plus justifié que la méthode de Wilson et Kern ;

c) Une application plus rigoureuse de la méthode de Wilson et Kern devrait conduire à ne soumettre la poudre de peau tannée au lavage à l'eau qu'après une exposition à l'air et à la lumière, de manière à laisser les phénomènes d'oxydation se manifester ; les non-tanins marqueraient ainsi, dans le dosage, un rôle se rapprochant de celui qu'ils sont appelés à jouer dans la pratique ;

2° On conçoit également combien il est inutile de chercher à vérifier la loi d'adsorption de Freundlich sur

des liqueurs provenant de l'épuisement des matières tan-
nantes végétales.

En effet, dans les conditions expérimentales où l'on
effectue cette vérification, les phénomènes d'oxydation
influent très peu, de telle sorte que :

a) En liqueur diluée, les non-tanins, au sens de Wil-
son et Kern, sont fixés par adsorption réversible équil-
brée et les tanins vrais par réaction irréversible inté-
grale ;

b) En liqueur concentrée, il y a d'abord fixation du
tanin vrai par réaction irréversible intégrale, puis lors-
que tous les groupements réactionnels de la molécule
protéique sont saturés, la fixation du tanin vrai et des
non-tanins a lieu par adsorption réversible. On a ainsi
l'explication des résultats expérimentaux obtenus par
Bennett (1) dans la vérification de la formule d'adsorp-
tion :

$$X = aC^{\frac{1}{n}}$$

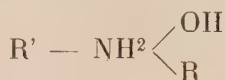
Il trouva, en effet, que pour une même matière tan-
nante, les facteurs a et n ne présentaient aucun carac-
tère de constance lorsqu'on faisait varier la concentra-
tion C ; autrement dit, la loi d'adsorption ne s'appliquait
pas ;

3° L'intervention des phénomènes d'oxydation qui se
manifestent plus activement lorsqu'on tanne la peau
avec des liqueurs tanniques à PH alcalin, permet d'expli-
quer les différences observées par Thomas et Kelly (2)
relativement à l'action de l'alcool sur le cuir tanné. Ces
auteurs ont, en effet, constaté que la résistance à l'épui-

(1) J. Soc. Leather Trades Chem. (1922), t. 6, p. 49 et 59.

(2) Ind. Eng. Chem. (1924), t. 16, p. 31.

sement par l'alcool du cuir tanné à des P_H supérieurs à 7 était beaucoup plus grande que celle du cuir tanné à des P_H acides. Cela tient indubitablement à la transformation des liaisons d'addition, fragiles :



en liaisons solides :



sous l'influence des phénomènes d'oxydation qui se manifestent en liqueur alcaline.

Résultats obtenus avec le Québracho brut et le Québracho sulfité.

On a utilisé pour ces essais, d'une part, un québracho argentin sec, et, d'autre part, un québracho liquide sulfité.

Ces deux échantillons ont été soumis à l'analyse par la méthode officielle de la Société Internationale des Chimistes du Cuir. On a calculé les quantités qu'il convenait de faire intervenir, de manière à constituer des liqueurs de tannage contenant des quantités de « tanin officiel » correspondant à 0,5 et 1 % de peau en tripe centrifugée. On a obtenu les résultats suivants :

Quantité de tannin employé	Gonflement % de peau sèche	
	Québracho brut	Québracho sulfité
0,0	798,8	798,8
0,5	662,4	760,6
1,0	567,8	667,98

Ces résultats, tout à fait normaux, confirment, une

fois de plus, les différences entre les modes d'action du québracho brut et du québracho sulfité.

En particulier, alors que l'astringence de la solution du québracho brut à 1 % de tanin (dosé par la méthode officielle) est égale à 29, celle du québracho sulfité est égale à 16,4.

Résultats obtenus avec le Formol,

On a employé pour cet essai une solution de formol commercial neutralisée par agitation avec du carbonate de baryte, filtrée et titrée. Les quantités portées dans le tableau ci-dessous sont exprimées en CH_2O . Les essais ont été effectués suivant les prescriptions générales, mais la liqueur de tannage a été préparée, non à partir d'eau distillée pure, mais à partir d'une liqueur d'hypo-sulfite de soude à 10 %. Les lavages faisant suite au tannage ont été, comme d'habitude, complets, de manière que, dans ce cas particulier, l'élimination de l'hyposulfite soit intégrale. L'essai témoin à 0 % de formol a été traité seulement par la liqueur d'hyposulfite à 10 %.

CH_2O pour 100 p. de peau centrifugée	Gonflement % de peau sèche
0,000	499,3
0,001	483,2
0,10	449,4
0,05	419,3
0,10	363,3
0,50	315,8
1,00	274,8

L'astringence d'une solution à 1 CH²O % de peau, dans les conditions expérimentales ci-dessus est donc égale à 44,8. Elle semblerait donc, au premier abord, supérieure à celle d'une solution de quinone à 1 % qui n'atteint que 41,2. Mais si l'on tient compte des poids moléculaires respectifs de l'aldéhyde formique (30) et de la quinone (108), on voit que si l'on avait opéré à concentration moléculaire égale, l'astringence de la quinone dépasserait celle de la formaldéhyde.

Etant donné, comme l'ont montré en particulier les travaux de Bergmann (1), que le formol réagit sur les groupements aminés de la molécule protéique, nous trouvons là encore la vérification que la diminution de la capacité de gonflement de la peau est d'autant plus accentuée que la substitution des groupements NH² par d'autres de polarité moindre est plus accentuée.

COMPLÉMENT III

Adsorption comparative de la vapeur d'eau par la poudre de peau C2 et par la poudre de peau formolée.

Ces essais ont été effectués simultanément et dans les mêmes conditions que celles que nous avons réalisées pour la série d'essais avec la poudre de peau quinonée relatée antérieurement (page 64).

La poudre de peau formolée était obtenue en tannant la poudre de peau C2 par action du trioxyméthylène en vase clos, à 35°, pendant 7 jours.

(1) Meunier et Guyot, Rev. Gén. Coll. (1929), p. 53 et 106.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous. Les courbes de la figure 3 représentent seu-

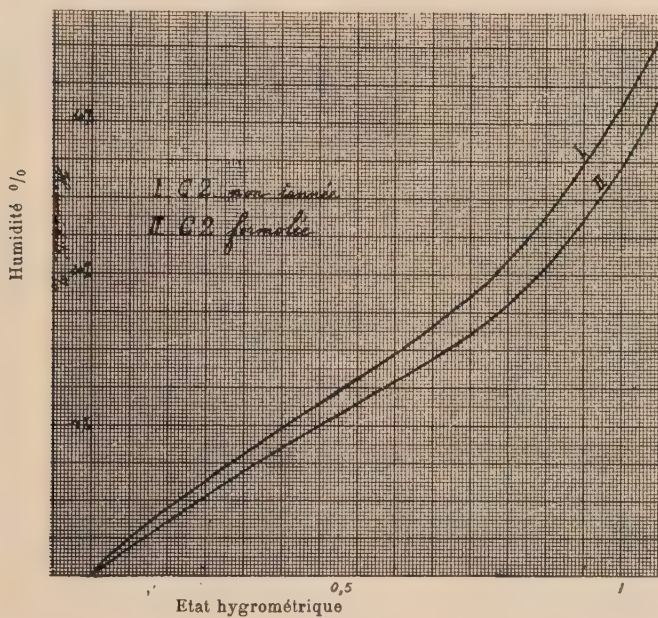


FIG. 3.

lement les déterminations faites après 26 jours.

Etat hygrométrique	Eau absorbée par 100 p. de peau sèche			
	Après 24 heures		Après 26 jours	
	C2 non tannée	C2 formolée	C2 non tannée	C2 formolée
0,04	0,97	0,64	1,29	1,04
0,13	3,68	3,47	4,30	3,66
0,34	9,2	8,7	10,00	8,7
0,69	17,1	15,5	19,3	16,6
1,00	21,7	19,9	35,7	31,7

L'examen de ces chiffres montre nettement que le trioxyméthylène produit le même effet que la quinone,

c'est-à-dire une diminution du pouvoir absorbant de la poudre de peau formolée par rapport à la poudre non tannée.

Résultats obtenus avec les Tanins Synthétiques.

Nous avons tout d'abord comparé toute une série de produits commerciaux provenant de la condensation du formol avec des dérivés sulfoniques organiques variés, de manière à ne retenir que deux d'entre eux qui nous paraissaient les plus intéressants et que nous désignerons simplement par les lettres A et B. Ils se présentaient tous deux sous forme de solutions à 24°,5 Bé et présentaient la particularité de fournir des cuirs rigoureusement blancs.

Nous les avons expérimentés en faisant intervenir des doses variant de 0 à 10 % du poids de la peau en tripe centrifugée et nous avons obtenu les résultats suivants :

Poids de Tanin o/o de tripe centrifugée	Gonflement o/o tanin A	Gonflement o/o tanin B
0	565,4	492,4
0,5	563,4	489,1
1,0	561,2	487,2
5,0	497,2	428,6
10,0	459,6	383,2

Il résulte de l'examen de ces chiffres que, pour des doses de tanin A et B inférieures à 1 %, le tannage irréversible est absolument nul et il faut atteindre des doses de 10 % pour constater un tannage irréversible tant soit peu accusé.

La raison pour laquelle la combinaison des tanins synthétiques avec la peau est en grande partie réversible

est facile à dégager. L'on sait, en effet, que l'astringence des tanins synthétiques ne se manifeste qu'à condition que les groupements sulfoniques ne soient que partiellement neutralisés. Il n'est pas douteux, dans ces conditions, que la soudure des molécules tanniques avec la peau se fait principalement sous forme de sels d'amines.



facilement hydrolysables et dissociés au moment où l'on effectue le lavage prolongé à l'eau.

Le tannage restreint que l'on observe avec les doses massives de tanins synthétiques provient vraisemblablement de la fixation par adsorption de très grosses molécules, fortement polymérisées, normalement insolubles, mais qui étaient peptisées dans la liqueur tannique primitive.

III. — Tannage par les produits minéraux.

Nous avons repris, avec certains produits minéraux, une étude analogue à celle que nous avons faite antérieurement sur des agents de tannage organique et nous avons, à ce point de vue, étudié successivement :

- 1° L'action du brome ;
- 2° L'action de l'acide chromique ;
- 3° L'action des sels de chrome ;
- 4° L'action du permanganate de potasse.

Nous allons passer en revue successivement l'action de chacun de ces corps.

1°) Action du Brome.

L. Meunier et Seyewetz avaient signalé en 1911 (1) que les halogènes, les hypochlorites et les hypobromites pouvaient être utilisés en vue de l'insolubilisation de la gélatine et de la conservation des peaux. En particulier, le chlore et le brome interviennent utilement, à condition de les employer en présence de sel marin, de manière à éviter le gonflement par HCl ou HBr présents dans les solutions aqueuses de chlore et de brome ou bien formés pendant le traitement.

Nos expériences ont été faites en suivant rigoureusement les techniques et les calculs indiqués précédemment et que nous jugeons inutile de répéter.

Les lots de peau pesant environ 3 gr. après centrifugation et pesée, étaient introduits dans des solutions aqueuses de sel à 2 % à raison de 20 cm³ de solution par gramme de peau centrifugée. Ces solutions aqueuses renfermaient des quantités de brome variant de 0 à 5 % du poids de la peau en tripe. La durée du contact de la solution avec la peau était de 24 heures.

Au bout de ce temps, la peau était retirée, lavée deux fois avec une solution de chlorure de sodium à 0,5 %, puis à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne aucune réaction au nitrate d'argent (lavage continu avec renouvellement de l'eau automatique).

Les lots de peau sont alors introduits dans la liqueur de gonflement standard de $P_H = 2,4$ dans laquelle ils sont maintenus jusqu'à équilibre ; on les centrifuge en-

(1) Meunier et Seyewetz : Bull. Soc. Chim. (1912), p. 345 et Collegium (1911), p. 289 et 373.

suite 10 minutes à 3.000 tours et on les pèse, ce qui fournit le poids gonflé. Ils sont ensuite desséchés à poids constant, ce qui permet de calculer le gonflement correspondant à 100 p. de peau sèche.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Poids de la peau centrifugée iso-électrique	Poids de Brome o/o p. de peau centrifugée	Poids de la peau tannée, lavée gonflée et centrifugée	Poids sec	Gonflement
3,158	0	7,1655	1,3975	412,7
3,221	0,1	6,9775	1,397	399,4
3,193	0,5	6,3185	1,408	348,7
3,159	1,0	6,1535	1,413	335,4
3,178	5,0	5,2163	1,395	273,9

Il résulte donc, des expériences et des chiffres précédents, que le brome donne avec la peau une combinaison *irréversible* dont la capacité de gonflement est inférieure à celle de la protéine primitive. C'est donc indubitablement, une matière tannante, dont l'astringence, calculée comme nous l'avons indiqué précédemment, est égale à 18,7 pour la solution à 1 %.

Dans ce cas particulier, il n'est pas douteux que ce sont encore les groupements aminés libres, ou bien libérés par hydrolyse pendant le tannage, qui sont modifiés par le brome et transformés vraisemblablement en bromamines.



moins hydrophiles que $R - NH^2$.

Il est possible également que le brome intervienne comme agent d'oxydation de la même manière qu'avec le permanganate.

Nous avons dosé le brome dans un échantillon de peau tanné avec 5 % de brome, puis lavé à fond avec de l'eau distillée, pendant 7 jours, jusqu'à disparition de toute trace de chlorures et de bromures. Le dosage du brome restant dans la peau a été effectué en chauffant l'échantillon de peau tanné pendant deux jours, à l'ébullition, avec de la soude N. La solution ainsi obtenue a été neutralisée, puis filtrée, additionnée d'un volume connu de nitrate d'argent en excès et titrée en retour, par le sulfocyanure d'ammonium en employant l'alun de fer comme indicateur. D'autre part, l'eau contenue dans l'échantillon analysé avait été déterminée sur une autre prise d'essai prélevée sur le même lot.

Nous avons ainsi pu calculer le poids de brome fixé par 100 p. de peau sèche et l'avons trouvé égal à 0,66 %.

Nous avons également déterminé par la méthode de Schiaparelli et Careggio (1) la température de gélatinisation de la peau en tripe employée et de la même peau tannée au brome (à 5 %) et lavée à fond.

Nous avons trouvé ainsi :

	Tg.
Peau en tripe	42°
Peau bromée	52°

2°) Action de l'Acide chromique.

Dans une étude sur le premier bain du tannage au chrome à deux bains, Meunier et Chambard (2) avaient déjà remarqué que les échantillons de peau sortant des solutions d'acide chromique pur n'avaient subi aucun

(1) Le Cuir Technique (1924), p. 70.

(2) Meunier et Chambard : Journ. Soc. Leat. Trad. Chem. (1924), p 331.

gonflement et présentaient, au contraire, l'aspect de peaux déshydratées, comme des peaux picklées. Ces auteurs attribuaient ce phénomène anormal à ce que l'acide chromique donnait avec la peau une combinaison non ionisable et, de ce fait, on pouvait déjà conclure que l'acide chromique ne se comportait pas vis-à-vis de la peau comme un acide ordinaire.

La première hypothèse qui se présentait à l'esprit, pour expliquer cette anomalie, consistait à supposer qu'elle était due à l'action tannante des petites quantités de sel chromique (chromate de chrome) qui prennent naissance par suite de la réduction lente de l'acide chromique par la peau. Cette hypothèse n'est pas suffisante pour expliquer les faits car, si l'on maintient de la peau à l'obscurité et à la glacière, en présence d'une solution d'acide chromique, la couleur jaune citron franc qu'elle prend indique que le phénomène de réduction à l'état de chromate de chrome est pratiquement nul et, cependant, la peau sortant de la solution d'acide chromique présente son aspect ordinaire de peau déshydratée. Nous avons effectué une série de déterminations par la méthode habituelle en utilisant des solutions d'acide chromique *pur* réagissant pendant 24 heures sur la peau, à la température de 15° et à l'obscurité.

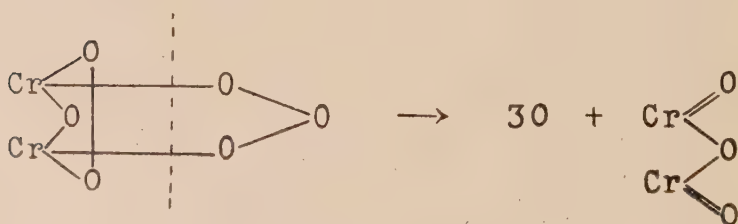
Après tannage, les lots de peau étaient lavés à l'obscurité pendant 3 jours, d'une manière continue, avec de l'eau glacée (4° C) jusqu'à disparition complète de Cr O_3 dans les eaux de lavage.

La capacité de gonflement dans la liqueur acide standard a conduit aux résultats ci-dessous :

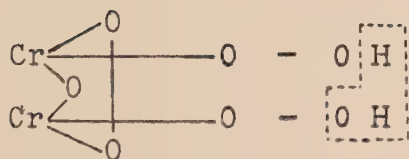
Poids de la peau en tripe iso-électrique centrigée	Teneur de la liqueur de tannage en Cr O ³ % de peau en tripe	Poids de la peau tannée lavée, gonflée et centrifugée	Poids sec	Gonflement %
3,641	0	8,7	1,6095	440,5
3,757	0,1	7,824	1,657	372,2
3,677	0,2	7,359	1,6535	345,3
3,626	0,5	7,037	1,633	330,9
3,648	1,0	6,831	1,633	318,3
3,643	2,0	6,66	1,629	308,8

Nous avons cherché à expliquer cette action anormale de l'acide chromique. Parmi les hypothèses possibles, nous avons retenu la suivante qui nous paraît admissible :

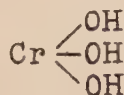
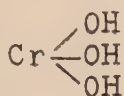
Si l'on tient compte de la facilité avec laquelle (Cr O³)² perd 3 atomes d'oxygène sous l'action de la chaleur, nous pouvons admettre, pour la commodité de notre raisonnement, que la molécule d'anhydride chromique aura pour formule :



En solution dans l'eau froide et en l'absence d'alcali, cet anhydride donnerait seulement, par hydrolyse, son premier acide.

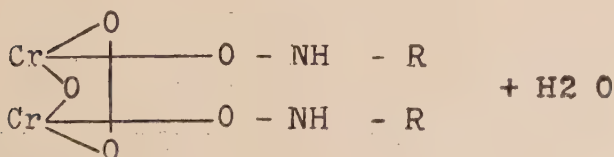


Le passage, par réduction déterminée par la peau, de ce composé à l'état d'hydrate chromique (2 mol.)



nécessiterait le départ de 3 atomes d'oxygène, qui peut se faire en deux temps ; le premier temps ne comportant le départ que d'un seul atome d'oxygène, possible même à froid et à l'obscurité.

La combinaison formée avec les groupements (NH²) de la protéine serait alors de la forme



Ce composé, qui n'est ni un chromate, ni un sel de chrome, n'est pas ionisable ; en outre, il est de caractère irréversible. Par ce mécanisme, les groupements hydrophiles (—NH²) de la peau seraient ainsi masqués et

transformés en groupements beaucoup moins hydrophiles. Nous aurions ainsi l'explication de l'action tannante spécifique de l'acide chromique.

3^e) Actions des Sels de Chrome.

a) *Par tannage au chrome à un bain.* — Nous avons utilisé une liqueur de chlorure chromique basique (basicité Schorlemmer égale à 50).

Les proportions relatives de bain et de peau sont les mêmes que d'habitude. La seule particularité que présentait le mode opératoire consistait en ce que la centrifugation de la peau tannée sortant de la solution standard de $P_H = 2,4$, avait lieu à 6.500 tours minute.

Nous avons obtenu les résultats suivants, comme valeur du gonflement irréversible :

$Cr^2 O^3$ ‰ de peau centrifugée	Gonflement ‰
0	692,5
0,01	607,6
0,05	505,9
0,1	444,8
0,2	395,9
0,5	349,1
1,0	320
2,0	311,6

b) *Par tannage au chrome à deux bains.* — Comme premier bain, nous avons utilisé une solution de bichromate de potasse contenant 1 % $Cr O^3$ additionné des $3/4$ de la quantité théorique d'acide chlorhydrique.

Les lots de peau, enfermés dans des sachets respectifs, ont été traités simultanément, pendant 24 heures,

dans cette solution, à l'obscurité. Ils sont ensuite retirés, essorés à la centrifugeuse et traités par des mélanges d'alcool et d'eau, pendant 12 heures (2^e bain). Ils sont ensuite essorés, lavés à fond et introduits dans la liqueur acide standard, comme d'habitude.

Leur gonflement irréversible a été enfin déterminé par centrifugation à 3.000 tours.

On a obtenu les résultats suivants, qui se rapportent à des échantillons de peau ayant, avant tannage, un gonflement de 430.

Teneur en alcool du 2 ^e bain	Gonflement ‰	
0	234,6	{ échantillon ayant subi l'action de l'acide chromique.
20 %	220,3	
40 %	210,4	
70 %	201,8	
100 %	183,7	

Dans les expériences qui précèdent, le 2^e bain réducteur était constitué par de l'alcool ; sous l'influence de l'acide chromique, une partie de cet alcool passe à l'état d'acétaldehyde qui intervient légèrement pour donner un deuxième tannage à la fibre.

On peut choisir comme deuxième bain réducteur d'autres substances, comme l'hydroquinone et l'acide gallique, qui donnent, sous l'influence de l'acide chromique, des produits d'oxydation possédant des propriétés tannantes. On réalise ainsi indiscutablement, un tannage double, donnant lieu à une diminution très accusée des propriétés hydrophiles, comme le montre le tableau suivant :

Nature de la solution réductrice	Volume et concentration	Etat de la peau avant l'action du réducteur	Poids de la peau gonflée	Poids sec	Gonflement $\%$
Eau distillée..	100 cc	non chromatée	9,045	1,577	473,5
		chromatée.....	6,695	1,634	309,7
Hydroquinone	100 cc	non chromatée	8,4055	1,575	433,6
	à 0,05 $\%$	chromatée.....	5,419	1,623	233,9
Acide gallique	100 cc	non chromatée	8,866	1,593	456,5
	à 0,05 $\%$	chromatée.....	5,627	1,614	243,3

A noter que le chromatage de la peau a été effectué de la même manière que dans les expériences précédentes avec l'alcool. Dans l'action de l'hydroquinone et de l'acide gallique sur la peau non chromatée, aucune précaution spéciale n'avait été prise pour éviter l'oxydation par l'air. C'est ce qui explique les chiffres de 433,6 et de 456,5 vis-à-vis du chiffre de gonflement de la peau primitive égal à 473,5.

4°) Action du permanganate de potassium.

Le contact entre les lots de peau et les solutions de permanganate a duré 4 jours. Les lots de peau sont ensuite retirés, lavés à fond et plongés dans la liqueur acide standard, jusqu'à équilibre, puis traités comme d'habitude, en vue de la détermination du gonflement. On a ensuite déterminé la quantité de manganèse retenue par la peau et on l'a exprimée en $Mn O^2$.

Les peaux ont d'ailleurs, à ce moment, une coloration brune (1). On a obtenu les résultats suivants :

Poids de la peau ou tripe centrifugée	Mn O ⁴ K employé o/o p. de peau essorée	Mn O ² fixé dans chaque lot	Gonflement irréversible
3,2395	0	0	545,9
3,1865	0,5	0,0084	424,2
3,14	1,0	0,0157	394,3
3,266	5,0	0,0781	327,4
3,203	7,5	0,1106	328,6

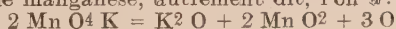
Il convient de noter que la dissolution de l'oxyde de manganèse dans la liqueur de $P_H = 2,4$, pendant le gonflement est négligeable.

Si l'on examine au microscope des fibres de la peau traitée au permanganate, on constate qu'elles présentent un aspect très homogène, sans aucun dépôt apparent en surface ou dans la masse de la fibre ; celle-ci est régulièrement colorée en brun.

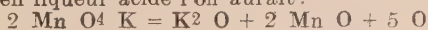
Le mécanisme de l'action du permanganate doit être assez complexe, mais il est assez difficile de prévoir quels vont être les points les plus sensibles où va se faire l'oxydation dans les conditions où l'on opère.

On sait cependant que dans le cas des acides α aminés (2), l'oxydation a pour effet d'éliminer le groupement NH^2 sous forme de NH^3 , il se dégage CO^2 et il y

(1) Dans les conditions de l'opération, c'est-à-dire en l'absence d'acide, l'oxydation de la peau par le permanganate donne naissance à un bioxyde de manganèse, autrement dit, l'on a :

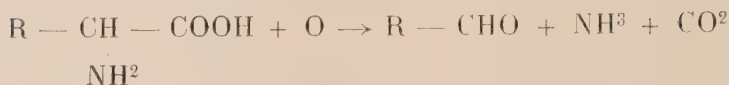


tandis qu'en liqueur acide l'on aurait :



(2) Dakin : Centralblatt (1908) 1, p. 1.164.

a formation d'un groupement aldéhydique :



Quoi qu'il en soit, l'oxydation qui se manifeste dans le cas de la peau donne lieu à la formation de bioxyde de manganèse qui restera dispersé dans la substance de la fibre oxydée ou plutôt retenu par les groupements acides de la molécule ayant résisté à l'oxydation à froid.

L'ensemble de la molécule oxydée et du bioxyde de manganèse constitue un système moins hydrophile que la peau primitive. Sous un semblable système, on peut se demander si la molécule oxydée, débarrassée du bioxyde de manganèse, est moins hydrophile que la peau primitive.

Les expériences suivantes, — dans lesquelles la peau traitée au permanganate (seulement pendant 24 heures pour limiter la dissolution de substance peau) a été lavée d'abord au bisulfite à 2 % pour dissoudre le bioxyde, puis lavée à fond à l'eau et enfin gonflée dans la liqueur standard, — permettent de solutionner la question :

Poids de la trip, centrifugée	Quantité de Mn O ⁴ K de peau centrifugée	Poids de la peau gonflée	Poids de la peau sèche	Gonflement ⁰ / ₀
2,975	0	7,718	1,227	529
3,017	0,2 %	7,3815	1,236	497,2
2,989	0,5 %	6,8535	1,221	461,3
2,992	1,0 %	6,613	1,236	436,0
2,929	5,0 %	6,1	1,179	417,3

Il résulte de ces déterminations que la peau neutre oxydée au permanganate et débarrassée de son bioxyde de manganèse est moins hydrophile que la peau primitive.

A noter que si l'on compare le poids de la peau en tripe centrifugée avec le poids de la peau sèche après oxydation, lavage au bisulfite, puis à l'eau, on peut se rendre compte de la quantité de peau qui passe en solution. Cette quantité est pratiquement nulle dans le cas des essais effectués avec 0,2 ; 0,5 ; 1 % de $\text{Mn O}^4 \text{K}$. Le pourcentage de substance dissoute — dans le cas où l'on utilise le permanganate à raison de 5 % — est égal à 2,4 %.

B. — Généralisation du phénomène de tannage.

Nous avons montré, dans la première partie de ce travail, qu'il y avait tannage de la peau chaque fois que l'on déterminait une réduction irréversible de sa capacité de gonflement dans des conditions constantes standardisées.

Ces considérations sont susceptibles de généralisation et peuvent être appliquées, non seulement à la peau, mais encore à tous les colloïdes lyophiles. Un colloïde lyophile est tanné chaque fois que l'on abaisse notablement, et d'une manière irréversible, sa capacité de gonflement par transformation de ses groupements fortement polaires vis-à-vis de l'eau en d'autres qui le sont moins.

A titre d'exemple, nous examinerons le cas le plus intéressant qui se rapporte aux fibres textiles.

1° Cas de la cellulose.

Dans un travail remarquable, L. Meunier et R. Guyot ont démontré que le gonflement de la cellulose par l'eau

est fonction du nombre des groupements oxhydriles lyophiles, susceptibles d'être atteints par les molécules d'eau.

Ils ont démontré, en outre, qu'il était possible de réduire, à volonté, le gonflement de la fibre de cellulose-viscose, autrement dit de la tanner, par transformation de chaque paire d'oxhydriles en un groupement $O - CH^2 - O$ beaucoup moins hydrophile, par l'action du formol (sthénosage).

Parmi les très nombreuses déterminations qu'ils ont effectuées, nous retiendrons seulement les suivantes, à titre d'exemple.

Ils ont immergé, pendant quarante heures, des flottillons de 1 gr. de viscose (80 deniers, 12 brins) dans des solutions aqueuses de formol de richesse variant de 2 à 40 %, mais de Pn commun égal à 1,6, obtenu avec l'acide phosphorique ; puis ils ont été essorés d'une manière identique par centrifugation et maintenus quarante-six heures à l'étuve à 65°. Les flottillons sont ensuite lavés à fond avec une même eau distillée et centrifugés quinze minutes à 3.250 tours. Ils sont alors pesés et leur poids P est considéré comme poids de la fibre gonflée. On les porte ensuite dans le vide sur l'acide sulfurique où on les maintient jusqu'à poids constant p.

Le chiffre de gonflement est encore donné par la relation :

$$\frac{(P - p) 100}{p}$$

On a obtenu les résultats suivants :

Concentration de la liqueur d'impregnation en formol	Gonflement
0	90,0
2	35,6
5	22,2
10	19,1
20	18,3
40	16,4

Ces résultats montrent que la diminution de gonflement et, par conséquent, l'intensité du tannage, sont directement en relation avec la quantité de formol restant dans la fibre après l'essorage faisant suite au trempage, autrement dit l'intensité du tannage est mesurée par la chute de gonflement et, par conséquent, par le nombre d'oxhydriles bloqués par le formol.

2° Cas de la laine.

D'autre part, L. Meunier en collaboration avec G. Rey (1) a démontré que si l'on traite la laine par une solution aqueuse de quinone, les propriétés de gonflement de cette fibre étaient notablement abaissées par suite d'un véritable phénomène de tannage.

Ils ont construit, d'une part, la courbe de gonflement, dans l'eau, aux différents P_{H_2} , d'une laine normale dégraissée à la benzine et, d'autre part, la courbe de gonflement de la même laine préalablement quinonée; ils ont constaté que cette deuxième courbe était située au-

(1) Meunier et Rey, C. R. 7^e Cong. Chim. Ind. (octobre 1927).

dessous de la première, indiquant ainsi une diminution générale des propriétés hydrophiles de la laine par l'action de la quinone.

Ils ont montré qu'il en était de même lorsqu'on soumettait la laine à un tannage au formol, ou à un tannage au chrome, ce dernier tannage étant effectué au moyen d'un sel chromique normal, aux environs de l'ébullition.

CONCLUSIONS

Dans le présent travail :

1° Nous avons établi une méthode conventionnelle standard permettant de mesurer la capacité de gonflement du collagène plus ou moins modifié ;

2° Nous avons montré que cette capacité de gonflement était réglée par l'existence, dans la molécule, de certains groupements et en particulier de groupements aminés, exerçant leur polarité vis-à-vis des molécules d'eau de la phase externe ;

3° Nous avons établi qu'il y avait phénomène de tannage chaque fois que la substance mise en jeu était capable, en solution très diluée et en présence d'un excès de collagène, de masquer irréversiblement les groupements fortement polaires par d'autres à polarité moins accusée. Nous avons, en outre, indiqué comment il était possible de chiffrer l'astringence de la solution ;

4° Nous avons appuyé, d'une manière indiscutable, le troisième principe par l'étude des variations que subit la capacité de gonflement du collagène sous l'action de la quinone et nous avons montré, une fois de plus, qu'à ce point de vue l'hydroquinone était ou n'était pas une matière tannante suivant que l'on faisait intervenir, ou non, des phénomènes d'oxydation ;

5° Nous avons montré que la capacité d'absorption de la vapeur d'eau par la peau (poudre de peau C2) est conditionnée par la présence des groupements hydro-

philes de la molécule protéique et, en particulier, par la présence des groupements NH^2 . Tous les corps, comme la quinone et le formol, qui se combinent à ces groupements ou les masquent, abaissent, de ce fait, la capacité d'absorption de la poudre de peau ;

6° La diminution énergétique de la capacité de gonflement du collagène déterminée par la quinone peut être observée également sur les micelles des solutions de gélatine ; elle se traduit par une diminution de la viscosité de ces solutions, tant que l'on opère dans des conditions éloignées de la floculation et de la coagulation ;

7° Nous avons étudié l'action de l'acide gallo-tannique et expliqué pourquoi cette substance était une matière tannante, même en l'absence de tout phénomène d'oxydation. Nous avons montré que, comme pour l'hydroquinone, les variations de capacité du gonflement du collagène, sous l'action de l'acide gallique, font de cette substance une matière tannante ou un non-tanin suivant qu'interviennent ou non les phénomènes d'oxydation. Nous avons tiré de ces faits quelques conséquences au point de vue de l'analyse des matières tannantes végétales et de leur emploi ;

8° Nous avons étudié comparativement la capacité de gonflement du collagène après action du québracho brut, d'une part, et du québracho sulfité, d'autre part ;

9° Nous avons examiné le cas du tannage au formol ;

10° Nous avons mis en évidence, une fois de plus, le caractère réversible des combinaisons que donnent les tanins synthétiques avec la peau et indiqué à quoi étaient dues les faibles manifestations de tannage proprement dit, provoquées par ces tanins ;

11° Le phénomène de tannage par les matières minérales peut être défini d'une manière analogue à celle que nous avons proposée dans le cas des matières organiques. Nous avons, en outre, montré et expliqué pourquoi l'acide chromique se comportait d'une manière anormale vis-à-vis de la peau et mis en évidence l'action tannante du permanganate de potasse ;

12° Nous avons généralisé la notion du tannage définie comme nous l'avons indiqué en 3° et montré qu'elle pouvait s'appliquer à beaucoup d'autres cas que le collagène et, en particulier, au cas de la cellulose.

En résumé, si, dans la formation du cuir, nous laissons de côté tous les phénomènes de remplissage et de revêtement d'origine physique (adsorption), nous croyons avoir démontré d'une manière indiscutable que tous les phénomènes chimiques qui se manifestent dans les différentes méthodes de tannage, portent sur les groupements (NH^2) libres de la molécule protéique, groupements essentiellement hydrophiles, qui sont alors modifiés et transformés en d'autres groupements moins polaires vis-à-vis de l'eau. Il y a tannage proprement dit, chaque fois que cette transformation est à caractère rigoureusement irréversible vis-à-vis d'un lavage très prolongé à l'eau froide.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
CHAPITRE PREMIER	
INTRODUCTION.	11
CHAPITRE II.	
Partie documentaire.	
GONFLEMENT de la gélatine et du collagène.	17
Généralités.	17
Fixation des acides, des bases et des sels par les protéines.	21
Théories du gonflement.	25
Mesure du gonflement.	31
Travaux sur le gonflement.	34
GÉLATINE et collagène isoélectriques.	37
Généralités.	37
Préparation.	42
CHAPITRE III.	
Partie expérimentale.	
PROBLÈME DU TANNAGE.	45
Conditions conventionnelles standard de la mesure du gonflement.	46
Tannage par les produits organiques.	53
Action de la quinone et de l'hydroquinone.	53
Complément I. — Propriétés hygroskopiques de la poudre de peau blanche C.2. Absorption comparative de la vapeur d'eau par cette poudre de peau et de la poudre de peau quinonée.	56
Complément II. — Viscosité de solutions de gélatine en présence de la quinone.	65
Action de l'acide gallotannique et de l'acide gallique.	69
Action du québracho brut et du québracho sulfité.	76
Action du formol.	77
Complément III. — Absorption comparative de la poudre de peau blanche C.2. et de la poudre de peau formolée.	78
Action des tanins synthétiques.	80
Tannage par les produits minéraux.	81
Action du brome.	82
Action de l'acide chromique.	84
Action des sels chromiques.	88
Action du permanganate de potassium.	90
Généralisation du phénomène de tannage.	93
CONCLUSIONS.	98

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

VISCOSITÉ des LIQUIDES : Méthodes de mesure et applications

Lu et accepté :

Les membres du Jury :

L. MEUNIER,
LEMARCHANDS,
Cl. FROMAGEOT.

Vu et approuvé :

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Lyon,
Membre de l'Institut :*
V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 15 novembre 1930.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

Joseph GHEUSI.

